

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-152634

(43)Date of publication of application : 10.06.1997

(51)Int.Cl. G02F 1/153  
G02F 1/15

(21)Application number : 08-061619

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 26.02.1996

(72)Inventor : HASHIMOTO SHIGERU  
TERADA JUNJI

(30)Priority

Priority number : 07 68892      Priority date : 03.03.1995      Priority country : JP  
07 68893      03.03.1995  
07275052      29.09.1995      JP

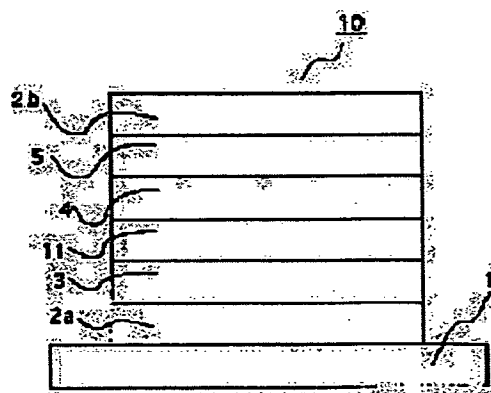
JP

## (54) ELECTROCHROMIC DEVICE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase light transmissivity at the time of decoloring and response speed at the time of high-contrast driving and to improve resistance to repetitive use by forming opposite transparent electrodes, a layer consisting of an oxidation coloring electrochromic(EC) substance and a metal oxide, etc.

**SOLUTION:** A transparent electrode layer 2a, an oxidation coloring EC layer 3, a layer 11 of a mixture of an oxidation coloring EC substance with a metal oxide, a transparent ionic conductive layer 4, a reduction coloring EC layer 5 and a transparent electrode layer 2b are successively laminated on a transparent substrate 1 to obtain the objective EC device 10. The oxidation coloring EC layer 3 preferably contains at least one kind of element selected from among Co, Ni, Fe, Ir, Cu, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Pt, Ho, Sm, Cr, Dy and Er in the state of a metallic simple substance (M), its oxide (MO<sub>x</sub>) or its hydroxide [M(OH)<sub>x</sub>].



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

**BEST AVAILABLE COPY**

application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The electrochromic element which is pinched between the transparent electrode which a couple counters, and this transparent electrode and which has at least an oxidation coloring nature electrochromic layer, the layer which consists of oxidation coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide, a transparent ionic conduction layer, and a reduction coloring nature electrochromic layer.

[Claim 2] The electrochromic element according to claim 1 with which the layer which consists of the aforementioned oxidation coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide is formed of the mixture of the aforementioned oxidation coloring nature electrochromic matter and the aforementioned metallic oxide.

[Claim 3] The electrochromic element according to claim 1 with which the laminating of the sub layer which the layer which consists of the aforementioned oxidation coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide turns into from the sub layer which consists of the aforementioned oxidation coloring nature electrochromic matter, and the aforementioned metallic oxide is carried out by turns, and it is formed.

[Claim 4] The electrochromic element with which the laminating of the layer and the aforementioned transparent ionic conduction layer which are characterized by providing the following, and the aforementioned reduction coloring nature electrochromic layer \*\* is carried out one by one The transparent electrode which a couple counters Oxidization coloring nature electrochromic layer The layer which consists of oxidation coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide It is the electrochromic element which has a transparent ionic conduction layer and a reduction coloring nature electrochromic layer at least, and they are the aforementioned oxidation coloring nature electrochromic layer, the aforementioned oxidation coloring nature electrochromic matter, and a metallic oxide between the aforementioned transparent electrodes.

[Claim 5] The electrochromic element according to claim 4 with which the layer which consists of the aforementioned oxidation coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide is formed of the mixture of the aforementioned oxidation coloring nature electrochromic matter and the aforementioned metallic oxide.

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the electrochromic element used for a display device, a permeability adjustable filter, etc., and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the electrochromic element (EC element) had on and decolorized by impressing electric field has the feature that memory nature in which the light transmittance at the time of decolorization does not receive the high influence of polarization is, as compared with a liquid crystal device etc., application of a display device or permeability adjustable filter TAHE is studied.

[0003] The complementary-type EC element of five layer structures which have the oxidization coloring nature electrochromic layer 103 which serves as substantially the reduction coloring nature electrochromic layer 105 which consists of a tungstic oxide, molybdenum oxides, or such mixture as an example of such an EC element between electrode layer 102a of a couple as shown in drawing 6, and 102b, and the insulating thin film 104 which consists of tantalum pentoxide from hydroxylation iridium, nickel hydroxide, or such mixture is known (JP,60-31355,B, USP4,350,414, etc.). Here, 101 is a transparent substrate.

[0004] Moreover, the complementary-type EC element of five layer structures using the transparent dispersion layer formed as the above-mentioned oxidization coloring nature electrochromic layer 103 by the dispersoid which consists of iridium metal itself, its oxide, or its hydroxide, and the transparent solid-state dispersion medium is known (JP,5-33373,B, USP4,652,090, etc.).

[0005] Furthermore, the manufacture method of EC element of having the above-mentioned transparent dispersion layer is indicated by JP,5-58171,B and JP,6-27499,A.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, each above-mentioned EC element had the trouble that a speed of response (wearing speed of decolorization) became slow, when it drove on conditions from which a contrast ratio (permeability at the time of the permeability/coloring at the time of decolorization) becomes ten or more.

[0007] In order to make coloring speed quick, it is necessary to thicken thickness of a reduction coloring nature electrochromic layer, and thickness of an oxidization coloring nature electrochromic layer. However, with EC element indicated by USP4,350,414 etc., since the absorbance of an oxidization coloring nature electrochromic layer was large, when this layer was thickened, there was a trouble that a light transmittance fell. That is, when thickness of an oxidization coloring nature electrochromic layer was set to 50nm or more, especially, the absorbance by the side of short wavelength 500nm or less was not able to become large, and was not able to make the average light transmittance in a 400-700nm wavelength region 75% or more. On the other hand, in order to prevent decline in a light transmittance, when this layer was made thin, not only coloring speed falls, but the trouble of being bad (an electrode being returned while wearing and repeating decolorization, and an absorbance becoming large) had repeat

endurance. Moreover, also with EC element indicated by USP4,652,090 etc., when thickness of a transparent dispersion layer (namely, oxidization coloring nature electrochromic layer) was thickened, there was a trouble that an absorbance became large. In addition, when a transparent dispersion layer was used as an oxidization coloring nature electrochromic layer, there was a trouble that endurance was not repeatedly enough even if it thickens this \*\* (an absorbance becomes large by returning an electrode).

[0008] Furthermore, since the transparent dispersion layer was formed by using reactant ion plating and forming membranes with EC element indicated by USP4,652,090 etc. at the time of the manufacture, an evaporation rate was not stabilized but the repeatability of the mixing ratio of a dispersoid and a transparent solid-state dispersion medium was bad. Therefore, EC element which was excellent in many properties was not able to be manufactured stably.

[0009] Moreover, the transparent dispersion layer formed by the method indicated by JP,5-58171,B and JP,6-27499,A was not able to say that it had sufficient property in respect of a light transmittance etc., when it applied to EC element.

[0010] Then, the light transmittance of this invention at the time of decolorization is high, and it aims at offering EC element excellent in the speed of response and repeat endurance at the time of driving by the high contrast ratio, and its manufacture method.

[0011] Moreover, this invention aims at offering the manufacture method of manufacturing stably EC element which was excellent in many properties.

[0012]

[Means for Solving the Problem] this invention is used as the electrochromic element which is pinched between the transparent electrode which a couple counters, and this transparent electrode and which has at least an oxidization coloring nature electrochromic layer, the layer which consists of oxidization coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide, a transparent ionic conduction layer, and a reduction coloring nature electrochromic layer in order to attain the above-mentioned purpose.

[0013] Moreover, this invention is the electrochromic element which has at least the layer which consists of the transparent electrode which a couple counters, an oxidization coloring nature electrochromic layer, and the oxidization coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide, a transparent ionic-conduction layer, and a reduction coloring nature electrochromic layer, and it is the electrochromic element with which the laminating of the aforementioned oxidization coloring nature electrochromic layer, the layer which consists of the aforementioned oxidization coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide, the aforementioned transparent ionic-conduction layer, and the aforementioned reduction coloring nature electrochromic layer \*\* is carried out

[0014] Moreover, the transparent electrode to which a couple counters between the transparent substrates which, as for this invention, a couple counters, The oxidization coloring nature electrochromic layer pinched between these transparent electrodes, the layer which consists of oxidization coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide, a transparent ionic conduction layer, and a reduction coloring nature electrochromic layer, \*\* — the electrochromic element which it has even if few — \*\*\*\*\* — with the aforementioned oxidization coloring nature electrochromic layer at least The layer which consists of the aforementioned oxidization coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide, the aforementioned transparent ionic conduction layer, and the aforementioned reduction coloring nature electrochromic layer are the electrochromic elements covered with the resin.

[0015] Moreover, the transparent substrate which, as for this invention, a couple counters and the transparent electrode which is pinched between these substrates and which a couple counters, The layer which consists of an oxidization coloring nature electrochromic layer, and the oxidization coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide, It is the electrochromic element which has a transparent ionic conduction layer and a reduction coloring nature electrochromic layer at least. The layer which consists of the aforementioned oxidization coloring nature electrochromic layer, the aforementioned oxidization coloring nature electrochromic matter, and a metallic oxide between the aforementioned transparent electrodes, The laminating of the aforementioned transparent ionic conduction layer and the aforementioned

reduction coloring nature electrochromic layer \*\* is carried out one by one. at least The aforementioned oxidization coloring nature electrochromic layer, The layer which consists of the aforementioned oxidization coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide, the aforementioned transparent ionic conduction layer, and the aforementioned reduction coloring nature electrochromic layer are the electrochromic elements covered with the resin.

[0016] Moreover, the 1st layer which this invention becomes from an indium stannic-acid ghost, and Co, nickel, Fe, Ir, Cu, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Pt, Ho, Sm, The oxide of any one or more sorts of metals of Cr, Dy, and Er, or this metal, the hydroxide of this metal, or the acid hydroxide of this metal, Or the 2nd layer which consists of two or more sorts of mixture among the oxide of this metal and this metal, the hydroxide of this metal, and the acid hydroxide of this metal, At least one sort chosen from  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , aluminum $2\text{O}_3$ , and  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SnO}_2$ , Co, nickel, Fe, Ir, Cu, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Pt, The oxide of any one or more sorts of metals of Ho, Sm, Cr, Dy, and Er, or this metal, the hydroxide of this metal, or the acid hydroxide of this metal, Or two sorts or more among the oxide of this metal and this metal, the hydroxide of this metal, and the acid hydroxide of this metal of mixture, a shell — with the 3rd layer, and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and the 4th layer which consists of at least one sort chosen from  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{MgF}_2$  It is the electrochromic element which has at least the 5th layer which consists of at least one sort chosen from  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , and the 6th layer which consists of an indium stannic-acid ghost.

[0017] Furthermore, this invention is pinched between the transparent electrode which a couple counters, and this transparent electrode. An oxidization coloring nature electrochromic layer, the layer which consists of oxidization coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide, a transparent ionic conduction layer, and a reduction coloring nature electrochromic layer, \*\* — the manufacture method of the electrochromic element which it has even if few — it is — the mixed gas of a steam, oxygen, and a steam and oxygen — or By performing membrane formation by sputtering in the mixed gas of a steam and an argon, and the atmosphere of \*\*\*\*\* It is the manufacture method of an electrochromic element which forms the layer which consists of oxidization coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide on the layer which the layer which consists of oxidization coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide touches.

[0018]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the gestalt of suitable operation of this invention is explained according to a drawing. In addition, this invention is not limited by the gestalt and example of suitable operation which are shown below.

[0019] First, the gestalt of operation of the 1st of this invention is explained according to drawing 1.

[0020] Drawing 1 is the typical cross section showing the layer structure of the electrochromic (EC) element 10 concerning the gestalt of operation of the 1st of this invention.

[0021] The laminating of the layer (only henceforth a mixolimnion) 11 which the EC element 10 concerning the gestalt of this operation becomes from the mixture of transparent-electrode layer 2a, the oxidization coloring nature electrochromic layer 3, the oxidization coloring nature electrochromic matter, and a metallic oxide on the transparent substrate 1, the transparent ionic conduction layer 4, the reduction coloring nature electrochromic layer 5, and the transparent-electrode layer 2b is carried out one by one. Unlike EC element of five conventional layer structures, this EC element 10 is an EC element of six layer structures.

[0022] As a transparent substrate 1, although a glass substrate is used suitably, according to the use of EC element etc., the substrate which consists of various transparent material, such as plastics, can be used. Moreover, it is desirable to give acid-resisting coating (ARC) by preparing what carried out two or more sort laminating of the monolayer or this monolayer which consists of a dielectric of aluminum $2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{MgF}_2$  grade etc. in the transparent-electrode layer of the transparent substrate 1, and the front face of an opposite side.

[0023] although In  $2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , ITO (indium stannic-acid ghost), etc. can be used as transparent-electrode layers 2a and 2b — fields, such as an optical property (light transmittance) and resistance, — it is — ITO — desirable — In $2$  — about 95:5 ITO has the more desirable ratio of

## O3 and SnO2

[0024] The oxidization coloring nature electrochromic layer 3 Co, nickel, Fe, Ir, It is desirable to have at least one sort chosen from Cu, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Pt, Ho, Sm, Cr, Dy, and Er. these It exists in the state of a metal simple substance (M), its oxide (MOx), its hydroxide (M (OH) x), or the acid hydroxide (MOx (OH) y) or those mixture. Moreover, the oxidization coloring nature electrochromic layer 3 is the field of an optical property and repeat endurance, and iridium, oxidization iridium, hydroxylation iridium, acid hydroxylation iridium, cobalt, cobalt oxide, cobalt hydroxide, acid cobalt hydroxide, nickel, nickel oxide, nickel hydroxide, acid nickel hydroxide or two or more kinds of intermixing-of-material objects that are chosen from the inside of these, and its shell bird clapper are still more desirable.

[0025] Moreover, the thickness of the oxidization coloring nature electrochromic layer 3 has 1nm – desirable 50nm. If thickness becomes smaller than 1nm, repeat endurance will get worse, and an absorbance will become large if thickness becomes larger than 50nm.

[0026] As a transparent ionic conduction layer 4, Ta 2O5, ZrO2, SiO2 and MgF2, or such mixture are desirable, it is the field of an optical property and repeat endurance, and especially Ta 2O5 is desirable.

[0027] As a reduction coloring nature electrochromic layer 5, WO3, MoO3, Nb(s) 2O5, or such mixture are desirable, and especially WO3 is desirable in respect of coloring speed. Moreover, it can consider as EC element which becomes black at the time of coloring by using the mixture of WO3 and MoO3.

[0028] The oxidization coloring nature electrochromic matter used for a mixolimnion 11 It is desirable to have at least one sort chosen from Co, nickel, Fe, Ir, Cu, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Pt, Ho, Sm, Cr, Dy, and Er. these It exists in the state of a metal simple substance (M), its oxide (MOx), its hydroxide (M (OH) x), or the acid hydroxide (MOx (OH) y) or those mixture. Moreover, as the above-mentioned oxidization coloring nature electrochromic matter, it is the field of an optical property and repeat endurance, and iridium, oxidization iridium, hydroxylation iridium, acid hydroxylation iridium, cobalt, cobalt oxide, cobalt hydroxide, acid cobalt hydroxide, nickel, nickel oxide, nickel hydroxide, acid nickel hydroxide, or two or more kinds of intermixing-of-material objects that are chosen from the inside of these are still more desirable.

[0029] As a metallic oxide used for a mixolimnion 11, the high thing of a light transmittance is used preferably. Moreover, as for this metallic oxide, it is desirable that it is the matter in which an electrochromism, especially a reduction coloring nature electrochromism are not shown in the state of practical voltage impression.

[0030] Specifically as this metallic oxide, one kind chosen from TiO2, Ta 2O5, ZrO2 and HfO2, Y2O3, aluminum2O3, and SiO2 and SnO2 or two kinds or more of mixture is suitable.

[0031] As for the weight ratio of the oxidization coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide, it is desirable that it is  $0.02 \leq (\text{oxidization coloring nature electrochromic matter} / \text{metallic oxide}) \leq 1$ . Endurance becomes bad, while coloring speed will become slow, if an absorbance will become large if a weight ratio becomes larger than 1, and a weight ratio becomes small rather than 0.02.

[0032] Moreover, as thickness of a mixolimnion 11, 10nm – 5000nm is desirable from the point of a speed of response and a light transmittance. Endurance becomes bad, while coloring speed (speed of response) will become slow, if an absorbance will become large if thickness becomes larger than 5000nm, and thickness becomes smaller than 10nm.

[0033] Moreover, it is desirable from the point of a speed of response and a light transmittance for the composition ratio (the oxidization coloring nature electrochromic matter / metallic oxide) of the oxidization coloring nature electrochromic matter and metallic oxide which constitute a mixolimnion 11 to be so small that it be close to the transparent ionic conduction layer 4.

[0034] Moreover, the thickness of each class other than oxidization coloring nature electrochromic layer 3 and mixolimnion 11 has 1nm – desirable 5000nm, and it is determined by an optical property, repeat endurance, etc. which are demanded.

[0035] Although the laminating of transparent-electrode layer 2a, the oxidization coloring nature electrochromic layer 3, a mixolimnion 11, the transparent ionic conduction layer 4, the reduction coloring nature electrochromic layer 5, and the transparent-electrode layer 2b is carried out one

by one on the transparent substrate 1, the laminating of the EC element 10 concerning the gestalt of this operation may be conversely carried out to the order of transparent-electrode layer, reduction coloring nature electrochromic layer, transparent ionic conduction layer, mixolimnion, oxidization coloring nature electrochromic layer, and transparent-electrode layer \*\* on the transparent substrate.

[0036] Next, the manufacture method of the EC element 10 concerning the gestalt of this operation is explained.

[0037] First, transparent-electrode layer 2a is formed on the transparent substrate 1 by the well-known forming-membranes methods, such as vacuum deposition, sputtering, ion plating, and CVD.

[0038] Next, the oxidization coloring nature electrochromic layer 3 is formed on transparent-electrode layer 2a by the well-known forming-membranes methods, such as vacuum deposition, sputtering, ion plating, and CVD.

[0039] Next, a mixolimnion 11 is formed on the oxidization coloring nature electrochromic layer 3. As for a mixolimnion 11, forming by the sputtering method is desirable in the atmosphere of the mixed gas of a steam, oxygen, and a steam and oxygen, or the mixed gas of a steam and an argon. As for the above-mentioned sputtering, it is desirable to carry out in the atmosphere of the mixed gas of a steam, a steam, and oxygen or the mixed gas of a steam and an argon. As for the above-mentioned sputtering, it is still more desirable to carry out in a steam or a steam, and the atmosphere of the mixed gas (1Pa - 20Pa of gas pressure,  $\geq$  (mixing ratio of steam and argon (flow rate) : steam/Ar) 0.5) of an argon. When performing sputtering here in the inside of steam atmosphere, or the range in which the mixing ratio (flow rate) of a steam and an argon exceeds 20, as for gas pressure, it is desirable that it is 10Pa or less. Moreover, when the mixing ratio (flow rate) of a steam and an argon performs sputtering in the or more 0.5 20 or less range, as for gas pressure, it is desirable that it is 20Pa or less. If gas pressure becomes larger than these numeric values, membrane formation speed becomes slow, and productivity will become bad or it will have a bad influence on the vacuum pumps (a cryopump, diffusion pump, etc.) of an exhaust air system. When gas pressure is [ the mixing ratio (flow rate) of less than 1Pa or a steam, and an argon ] less than 0.5, the absorbance of a mixolimnion 11 becomes large. Moreover, when gas pressure is 1Pa Suemitsu, electric discharge stability becomes bad. Sputtering is performed still more preferably under  $0.5 \leq (\text{steam/Ar}) \leq 20$  and gas pressure of 1Pa or more 10Pa or less conditions.

[0040] Then, the EC element 10 is manufactured by forming the transparent ionic conduction layer 4, the reduction coloring nature electrochromic layer 5, and transparent-electrode layer 2b in order by the well-known forming-membranes method which was mentioned above.

[0041] Next, the EC element 20 as shown in drawing 2 is mentioned as a modification of the EC element 10 concerning the gestalt of this operation.

[0042] Hereafter, the EC element 20 is explained according to drawing 2. Transparent-electrode layer 2a is formed to the outside [ side / of the method of - of other layers / ( drawing 2 left-hand side) ]. The portion of this outside is a portion for external connection. Transparent-electrode layer 2b of another side is extended and formed to the substrate 1 in accordance with the side of each class 5, 4, 11, 3, and 2a, and has the portion for external connection (a part for an electrode takeoff connection) on the substrate 1. In addition, it is necessary to make it an electron transfer not happen in this EC element 20 between transparent-electrode layer 2b, and each class 11, 3, and 2a and \*\*. Therefore, for example, the transparent ionic conduction layer 4 is extended and formed to a substrate 1 in accordance with the side of each class 11, 3, and 2a. Although the reduction coloring nature electrochromic layer 5 is also extended and formed to the substrate 1 in drawing 2, it is not necessary to necessarily carry out like this.

[0043] This EC element 20 is the process which forms the transparent ionic conduction layer 4, the reduction coloring nature electrochromic layer 5, and transparent-electrode layer 2b, for example, is made into the above configurations by shifting the position of the mask in the case of sputtering.

[0044] Next, the gestalt of operation of the 2nd of this invention is explained according to drawing 3. In addition, the same portion as what is shown in drawing 1 attaches the same sign,



and omits explanation.

[0045] Drawing 3 is the typical cross section showing the layer structure of the EC element 30 concerning the gestalt of operation of the 2nd of this invention.

[0046] As for the EC element 30 concerning the gestalt of this operation, the laminating of transparent-electrode layer 2a, the oxidization coloring nature electrochromic layer 3, the mutual layer (only henceforth a mutual layer) 31 of the oxidization coloring nature electrochromic matter and a metallic oxide, the transparent ionic conduction layer 4, the reduction coloring nature electrochromic layer 5, and the transparent-electrode layer 2b is carried out one by one on the transparent substrate 1. Unlike EC element of five conventional layer structures, this EC element 30 is an EC element of six layer structures.

[0047] The laminating of each layer may be carried out to above-mentioned EC element and above-mentioned reverse on the transparent substrate at the order of transparent-electrode layer, reduction coloring nature electrochromic layer, transparent ionic conduction layer, mixolimnion, oxidization coloring nature electrochromic layer, and transparent-electrode layer \*\*.

[0048] The mutual layer 31 is constituted by carrying out the laminating of the sub layer (sublayer) which consists of oxidization coloring nature electrochromic matter, and the sub layer which consists of a metallic oxide by turns.

[0049] As for the thickness of the sub layer which consists of oxidization coloring nature electrochromic matter here, it is desirable from the point of a speed of response and a light transmittance that it is 0.01 or more-time 1 or less time of the thickness of the sub layer which consists of a metallic oxide. As for the thickness of each sub layer which forms the mutual layer 31, it is desirable that it is 0.1nm (monomolecular layer) to 1nm, and 1 to its 5000nm is desirable in the whole mutual layer. These are determined by an optical property, repeat endurance, etc. which are demanded.

[0050] The oxidization coloring nature electrochromic matter and metallic oxide which are used for the mixolimnion 11 of the above-mentioned EC element 10 are suitable also as the oxidization coloring nature electrochromic matter used for the mutual layer 31, and a gold layer oxide.

[0051] Other layers are the same as the above-mentioned EC element 10.

[0052] Next, although the manufacture method of the EC element 30 concerning the gestalt of this operation is explained, since layers other than mutual layer 31 can be formed by the well-known forming-membranes method like the aforementioned EC element 10, only the formation method of the mutual layer 31 is explained here.

[0053] As for the mutual layer 31, it is desirable to form by the sputtering method in the same atmosphere as the gestalt of the 1st operation.

[0054] The thickness of each sub layer is determined by preparing a shutter in each of the target for forming the sub layer which consists of oxidization coloring nature electrochromic matter, and the target for forming the sub layer which consists of a metallic oxide, and opening and closing the shutter by turns in that case.

[0055] Of course, it is also possible to add the same change as the EC element 20 mentioned above to the EC element 30 concerning the gestalt of this operation.

[0056] In addition, in the gestalt of each above-mentioned operation, the impurity of the grade to which the function is not reduced may be contained in each class.

[0057] EC element shown in the gestalt of each above-mentioned operation is used after mounting. Drawing 4 is the \*\* type view showing an example of the state after mounting of the EC element 10 concerning the gestalt of implementation of the above 1st.

[0058] The transparent electrodes 2a and 2b of the EC element 10 are connected to the power supply 9 by lead wire 8. And the transparent substrate 6 is formed and the transparent resin 7 is formed in the circumference of each class between the transparent substrate 6 and transparent-electrode 2b and between the transparent substrate 1 and the transparent substrate 6 so that transparent-electrode 2b may be countered. That is, the resin seal of the EC element 10 is carried out. A resin 7 has the role which prevents that each class of the oxidization coloring nature electrochromic layer 3, a mixolimnion 11, the transparent ionic

conduction layer 4, and the reduction coloring nature electrochromic layer 5 touches the open air while having the role which pastes up transparent-electrode 2b and the transparent substrate 6. Under the present circumstances, the portion for external connection of transparent electrodes 2a and 2b may be touching the open air. In addition, the transparent substrate 6 is the same as said transparent substrate 1, and it is desirable that ARC is given to the field by the side of transparent-electrode 2b of the transparent substrate 6 and the field of an opposite side.

[0059] Next, drawing 5 is the \*\* type view showing an example of the state after mounting of the EC element 20. Lead wire and the power supply are not illustrated in this view.

[0060] As shown in drawing 5, except for the portion for external connection of transparent electrodes 2a and 2b, the resin seal of each class of the EC element 20 is carried out. And desired wiring can be carried out to the portion for this external connection.

[0061]

[Example] Hereafter, it explains using an example and the example of comparison.

[0062] On the field of another side of the transparent glass substrate which prepared the antireflection film in one [ example 1 ] field, on condition that substrate temperature =300 degree C and O<sub>2</sub> partial-pressure =5x10<sup>-2</sup>Pa, vacuum deposition of the ITO was carried out and the transparent conductive layer of 150nm of thickness was formed as the 1st layer.

[0063] Next, on this transparent conductive layer, membrane formation by RF sputtering was performed by having used metal cobalt as the target on condition that flow rate =3 of a substrate temperature = room temperature, a steam, mixed gas pressure =5Pa of an argon and a steam, and an argon, and the oxidization coloring nature electrochromic layer of 5nm of thickness was formed as the 2nd layer. Input control power of metal cobalt TAGETTOHE was set to 500W at that time. In addition, this oxidization coloring nature electrochromic layer makes the cobalt oxide and the cobalt hydroxide the principal component, and contains metal cobalt etc. in others.

[0064] Next, on this oxidization coloring nature electrochromic layer, membrane formation by RF sputtering of 2 yuan was performed by having used metal cobalt and metal tin as the target on condition that flow rate =3 of a substrate temperature = room temperature, a steam, mixed gas pressure =5Pa of an argon and a steam, and an argon, and the mixolimnion of the oxidization coloring nature electrochromic matter of 400nm of thickness and a metallic oxide was formed as the 3rd layer. The input control power of metal cobalt TAGETTOHE set input control power of 500W and metal tin TAGETTOHE to 700W at that time. In addition, this mixolimnion is the mixolimnion of a cobalt oxide and a cobalt hydroxide (oxidization coloring nature electrochromic matter), and a stannic-acid ghost (metallic oxide). This mixolimnion contains metal cobalt etc. in others.

[0065] Next, on this mixolimnion, on condition that substrate temperature =300 degree C and O<sub>2</sub> partial-pressure =3x10<sup>-2</sup>Pa, vacuum deposition of the tantalum pentoxide was carried out, and the transparent ionic conduction layer of 300nm of thickness was formed as the 4th layer.

[0066] Next, on this transparent ionic conduction layer, on condition that substrate temperature =300 degree C and O<sub>2</sub> partial-pressure =5x10<sup>-2</sup>Pa, vacuum deposition of the tungstic trioxide was carried out, and the reduction coloring nature electrochromic layer of 1000nm of thickness was formed as the 5th layer.

[0067] Finally, on this reduction coloring nature electrochromic layer, on condition that substrate temperature =300 degree C, O<sub>2</sub> partial-pressure =5x10<sup>-2</sup>Pa, and RF power 150W, the vacuum evaporation of the ITO was carried out by RF ion plating, and the transparent conductive layer of 450nm of thickness was formed as the 6th layer.

[0068] EC element of six layer structures as shown in drawing 2 as mentioned above was obtained.

[0069] It was 100ms, when the speed of response from which the voltage of \*\*2V is impressed between transparent conductive layers, and the contrast ratio (at the time [ At the time of decolorization ] of /coloring) of an average light transmittance with a wavelength of 400nm - 700nm becomes ten or more was measured like drawing 5, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 78%.

Furthermore, repeat endurance was 500,000 times. And when the same manufacture was repeated and was performed, EC element which shows the same property each time was obtained. In addition, the speed of response was evaluated by measuring time after impressing the voltage of an opposite direction to EC element once made into the decolorization state by impressing voltage until a contrast ratio becomes ten or more. either [ moreover, ] the number of times until it repeats the voltage of  $\pm 2V$ , it impresses and, as for repeat endurance, a light transmittance falls 10% or more between transparent conductive layers, or the number of times until a speed of response becomes below a half --- it evaluated by measuring the smaller one. These evaluation methods are the evaluation methods common to the following each example and each example of comparison.

[0070] EC element was obtained like the example 1 except changing a two or less-example point. That is, it was made to become so small that the composition ratio (Co/Sn) of the cobalt in the inside of the 3rd layer and tin become the 4th layer closely by controlling the input control power of metal cobalt TAGETTOHE, and the input control power of metal tin TAGETTOHE in case the 3rd layer is formed by membrane formation. Specifically, the input control power of metal cobalt TAGETTOHE was changed from 600W to 200W with advance of membrane formation. However, the input control power of metal tin TAGETTOHE was fixed by 700W. It was 80ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 1, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 80%. Furthermore, repeat endurance was 500,000 times.

[0071] EC element was obtained like the example 1 except changing a three or less-example point. That is, when forming the 3rd layer by membrane formation, the metal tantalum target was used instead of the metal tin target. The input control power of metal KOBARUTOHE set input control power of 500W and metal tantalum TAGETTOHE to 700W. It was 90ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 1, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 82%. Furthermore, repeat endurance was 400,000 times.

[0072] EC element was obtained like the example 1 except changing a four or less-example point. That is, when forming the 3rd layer by membrane formation, the metal nickel target was used instead of the metal cobalt target. The input control power of metal nickel TAGETTOHE set input control power of 500W and metal tin TAGETTOHE to 700W. Moreover, in this example, it considered as EC element of a configuration as shown in drawing 1. It was 150ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 1, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 76%. Furthermore, repeat endurance was 400,000 times.

[0073] EC element was obtained like the example 1 except changing a five or less-example point. That is, when forming the 2nd layer by membrane formation, the metal iridium target was used instead of the metal cobalt target. Input control power of metal iridium TAGETTOHE was set to 150W. It was 50ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 1, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 76%. Furthermore, repeat endurance was 700,000 times.

[0074] EC element was obtained like the example 1 except changing a six or less-example point. That is, the 5th layer was formed with the mixture (weight ratio = 9:1) of not a tungstic trioxide but a tungstic trioxide, and a molybdenum trioxide. It was 120ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 1, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 78%. Furthermore, repeat endurance was 450,000 times. With this EC element, monochrome display was attained by making a molybdenum trioxide contain in the 5th layer.

[0075] EC element was obtained like the example 1 except changing a seven or less-example point. That is, the 2nd layer reached and membrane formation at the time of the 3rd stratification was performed under O<sub>2</sub> atmosphere. It was 250ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 1, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 70%. Furthermore, repeat endurance was 400,000 times.

[0076] EC element was obtained like the example 1 except changing an one or less example [ of comparison ] point. That is, the 3rd layer was not formed. It was 400ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 1, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 80%. Furthermore, repeat endurance was 10,000 times.

[0077] EC element was obtained like the example 1 except changing a two or less example [ of comparison ] point. That is, the 2nd layer was not formed. It was 700ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 1, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 82%. Furthermore, it manipulated and return endurance was 5000 times.

[0078] EC element was obtained like the example 1 except changing an eight or less-example point. Namely, the 2nd layer reached and the mixed gas pressure of a steam and an argon was set to 0.8Pa at the time of the membrane formation at the time of the 3rd stratification. It was 90ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 1, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 60%. Furthermore, repeat endurance was 500,000 times.

[0079] EC element was obtained like the example 1 except changing a nine or less-example point. Namely, the 2nd layer reached and the mixed gas pressure of a steam and an argon was set to 25Pa at the time of the membrane formation at the time of the 3rd stratification. It was 100ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 1, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 78%. Furthermore, repeat endurance was 580,000 times. However, the membrane formation time of the 2nd layer and the 3rd layer increased 12 times of an example 1.

[0080] On the example 10 transparent glass substrate, on condition that substrate temperature = 300 degree C and O<sub>2</sub> partial-pressure =  $5 \times 10^{-2}$  Pa, vacuum deposition of the ITO was carried out and the transparent conductive layer of 150nm of thickness was formed as the 1st layer.

[0081] Next, on this transparent conductive layer, on a substrate temperature = room temperature and O<sub>2</sub> partial-pressure = 1Pa conditions, membrane formation by RF sputtering was performed by having used metal iridium as the target, and the oxidization coloring nature electrochromic layer of 5nm of thickness was formed as the 2nd layer. Input control power of metal iridium TAGETTOHE was set to 130W at that time. In addition, this oxidization coloring nature electrochromic layer makes the iridium oxide and the iridium hydroxide the principal component, and contains metal iridium etc. in others.

[0082] Next, on this oxidization coloring nature electrochromic layer, on a substrate temperature = room temperature and steam partial pressure = 1Pa conditions, membrane formation by RF sputtering of 2 yuan was performed by having used metal iridium and metal tin as the target, and the mixolimnion of the oxidization coloring nature electrochromic matter of 25nm of thickness and a metallic oxide was formed as the 3rd layer. The input control power of metal iridium TAGETTOHE set input control power of 130W and metal tin TAGETTOHE to 700W at that time. In addition, this mixolimnion is the mixolimnion of an iridium oxide and an iridium hydroxide (oxidization coloring nature electrochromic matter), and a stannic-acid ghost (metallic oxide). This mixolimnion contains metal iridium etc. in others.

[0083] Next, on this mixolimnion, on condition that substrate temperature = 300 degree C and O<sub>2</sub> partial-pressure =  $3 \times 10^{-2}$  Pa, vacuum deposition of the tantalum pentoxide was carried out, and the transparent ionic conduction layer of 300nm of thickness was formed as the 4th layer.

[0084] Next, on this transparent ionic conduction layer, on condition that substrate temperature = 300 degree C and O<sub>2</sub> partial-pressure =  $5 \times 10^{-2}$  Pa, vacuum deposition of the tungstic trioxide was carried out, and the thickness 1000nm reduction coloring nature electrochromic layer was formed as the 5th layer.

[0085] Finally, on this reduction coloring nature electrochromic layer, on condition that substrate temperature = 300 degree C, O<sub>2</sub> partial-pressure =  $5 \times 10^{-2}$  Pa, and RF power 150W, the vacuum evaporation of the ITO was carried out by RF ion plating, and the transparent conductive layer of 300nm of thickness was formed as the 6th layer.

[0086] EC element of six layer structures as shown in drawing 2 as mentioned above was

obtained.

[0087] It was 23ms, when the speed of response from which the voltage of  $\pm 2V$  is impressed between transparent conductive layers, and the contrast ratio (at the time [ At the time of decolorization ] of /coloring) of an average light transmittance with a wavelength of 400nm - 700nm becomes ten or more was measured, after carrying out the resin seal of this EC element like drawing 5 . Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 77%.

Furthermore, repeat endurance was 800,000 times.

[0088] EC element was obtained like the example 10 except changing a 11 or less-example point. That is, when forming the 3rd layer by membrane formation, RF sputtering of 2 yuan was not performed, instead the metal iridium chip was placed on the metal tin target, and RF sputtering was performed. It was 25ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 10, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization is 75%, and is ~~\*\*\*\*\*~~. Furthermore, repeat endurance was 800,000 times.

[0089] EC element was obtained like the example 10 except changing a three or less example [ of comparison ] point. That is, the 3rd layer was not formed. It was 120ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 10, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 78%. Furthermore, repeat endurance was 20,000 times.

[0090] EC element was obtained like the example 10 except changing a four or less example [ of comparison ] point. That is, the 2nd layer was not formed but membrane formation at the time of the 3rd stratification was performed in oxygen atmosphere ( $O_2$  partial-pressure = 1Pa). It was 150ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 10, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 70%. Furthermore, repeat endurance was 10,000 times.

[0091] On the example 12 transparent glass substrate, on condition that substrate temperature = 300 degree C and  $O_2$  partial-pressure =  $5 \times 10^{-2}$ Pa, vacuum deposition of the ITO was carried out and the transparent conductive layer of 150nm of thickness was formed as the 1st layer.

[0092] Next, on this transparent conductive layer, on a substrate temperature = room temperature and  $O_2$  minute  $\pm$  1Pa conditions, membrane formation by RF sputtering was performed by having used metal iridium as the target, and the oxidation coloring nature electrochromic layer of 5nm of thickness was formed as the 2nd layer. Input control power of metal iridium TAGETTOHE was set to 130W at that time. In addition, this oxidation coloring nature electrochromic layer makes the iridium oxide and the iridium hydroxide the principal component, and contains metal iridium etc. in others.

[0093] Next, on this oxidation coloring nature electrochromic layer, membrane formation by RF sputtering of 2 yuan was performed by having used metal iridium and metal tin as the target on condition that flow rate = 3 of a substrate temperature = room temperature, a steam, mixed gas pressure = 5Pa of an argon and a steam, and an argon, and the mixolimnion of the oxidation coloring nature electrochromic matter of 400nm of thickness and a metallic oxide was formed as the 3rd layer. The input control power of metal iridium TAGETTOHE set input control power of 130W and metal tin TAGETTOHE to 700W at that time. In addition, this mixolimnion is the mixolimnion of an iridium oxide and an iridium hydroxide (oxidation coloring nature electrochromic matter), and a stannic-acid ghost (metallic oxide). This mixolimnion contains metal iridium etc. in others.

[0094] Next, on this mixolimnion, on condition that substrate temperature = 300 degree C and  $O_2$  partial-pressure =  $3 \times 10^{-2}$ Pa, vacuum deposition of the tantalum pentoxide was carried out, and the transparent ionic conduction layer of 300nm of thickness was formed as the 4th layer.

[0095] Next, on this transparent ionic conduction layer, on condition that substrate temperature = 300 degree C and  $O_2$  partial-pressure =  $5 \times 10^{-2}$ Pa, vacuum deposition of the tungstic trioxide was carried out, and the reduction coloring nature electrochromic layer of 1000nm of thickness was formed as the 5th layer.

[0096] Finally, on this reduction coloring nature electrochromic layer, on condition that substrate temperature = 300 degree C,  $O_2$  partial-pressure =  $5 \times 10^{-2}$ Pa, and RF power 150W, the vacuum

evaporation of the ITO was carried out by RF ion plating, and the transparent conductive layer of 450nm of thickness was formed as the 6th layer.

[0097] EC element of six layer structures as shown in drawing 2 as mentioned above was obtained.

[0098] It was 10ms, when the speed of response from which the voltage of  $\pm 2V$  is impressed between transparent conductive layers, and the contrast ratio (at the time [ At the time of decolorization ] of /coloring) of an average light transmittance with a wavelength of 400nm - 700nm becomes ten or more was measured, after carrying out the resin seal of this EC element like drawing 5 . Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 80%.

Furthermore, repeat endurance was 1 million times or more.

[0099] EC element was obtained like the example 12 except changing a 13 or less-example point. That is, it was made to become so small that the composition ratio (Ir/Sn) of the iridium in the inside of the 3rd layer and tin become the 4th layer closely by controlling the input control power of metal iridium TAGETTOHE, and the input control power of metal tin TAGETTOHE in case the 3rd layer is formed by membrane formation. Specifically, the input control power of metal iridium TAGETTOHE was changed from 150W to 100W with advance of membrane formation. The input control power to metal tin was fixed to 700W. It was 8ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 12, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 82%. Furthermore, repeat endurance was 1 million times or more.

[0100] EC element was obtained like the example 12 except changing a 14 or less-example point. That is, when forming the 3rd layer by membrane formation, RF sputtering of 2 yuan was not performed, instead the metal iridium chip was placed on the metal tin target, and RF sputtering was performed. It was 12ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 12, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 80%. Furthermore, repeat endurance was 1 million times or more.

[0101] EC element was obtained like the example 12 except changing a 15 or less-example point. That is, membrane formation at the time of the 3rd stratification was performed in oxygen atmosphere ( $O_2$  partial-pressure = 1Pa). It was 50ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 12, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 74%. Furthermore, repeat endurance was 700,000 times.

[0102] On the example 16 transparent glass substrate, on condition that substrate temperature = 300 degree C and  $O_2$  partial-pressure =  $5 \times 10^{-2}$  Pa, vacuum deposition of the ITO was carried out and the transparent conductive layer of 150nm of thickness was formed as the 1st layer.

[0103] Next, on this transparent conductive layer, on a substrate temperature = room temperature and  $O_2$  partial-pressure = 1Pa conditions, membrane formation by RF sputtering was performed by having used metal iridium as the target, and the oxidization coloring nature electrochromic layer of 5nm of thickness was formed as the 2nd layer. Input control power of metal iridium TAGETTOHE was set to 130W at that time. In addition, this oxidization coloring nature electrochromic layer makes the iridium oxide and the iridium hydroxide the principal component, and contains metal iridium etc. in others.

[0104] Next, on this oxidization coloring nature electrochromic layer, membrane formation by RF sputtering was performed by having used metal iridium and metal tin as the target on a substrate temperature = room temperature and  $O_2$  partial-pressure = 1Pa conditions, and the mutual layer with the sub layer which consists of a metallic oxide of the sub layer which consists of oxidization coloring nature electrochromic matter of 0.1nm of thickness, and 0.5nm of thickness was formed as the 3rd layer. The input control power of metal iridium TAGETTOHE set input control power of 130W and metal tin TAGETTOHE to 700W at that time. Moreover, by preparing a shutter in each of a metal iridium target and a metal tin target, and opening and closing this shutter by turns, when performing sputtering, the thickness of the sub layer which consists of the thickness and the metallic oxide of the sub layer which consists of oxidization coloring nature electrochromic matter was controlled. In addition, the pair of the sub layer which this

mutual layer turns into from an iridium oxide and an iridium hydroxide (oxidization coloring nature electrochromic matter), and the sub layer which consists of a stannic-acid ghost (metallic oxide) has 500 pairs of laminated structures. The sub layer which consists of the above, an iridium oxide, and an iridium hydroxide (oxidization coloring nature electrochromic matter) contains metal iridium etc. in others.

[0105] Next, on this mixolimnion, on condition that substrate temperature =300 degree C and O<sub>2</sub> partial-pressure = $3 \times 10^{-2}$ Pa, vacuum deposition of the tantalum pentoxide was carried out, and the transparent ionic conduction layer of 300nm of thickness was formed as the 4th layer.

[0106] Next, on this transparent ionic conduction layer, on condition that substrate temperature =300 degree C and O<sub>2</sub> partial-pressure = $5 \times 10^{-2}$ Pa, vacuum deposition of the tungstic trioxide was carried out, and the reduction coloring nature electrochromic layer of 1000nm of thickness was formed as the 5th layer.

[0107] Finally, on this reduction coloring nature electrochromic layer, on condition that substrate temperature =300 degree C, O<sub>2</sub> partial-pressure = $5 \times 10^{-2}$ Pa, and RF power 150W, the vacuum evaporations of the ITO was carried out by RF ion plating, and the transparent conductive layer of 300nm of thickness was formed as the 6th layer.

[0108] EC element of six layer structures as shown in drawing 3 as mentioned above was obtained.

[0109] It was 40ms, when the speed of response from which the voltage of \*\*2V is impressed between transparent conductive layers, and the contrast ratio (at the time [ At the time of decolorization ] of /coloring) of an average light transmittance with a wavelength of 400nm - 700nm becomes ten or more was measured, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 72%. Furthermore, repeat endurance was 750,000 times.

[0110] EC element was obtained like the example 16 except changing a 17 or less-example point. That is, membrane formation at the time of the 3rd-layer formation was performed in the mixed-gas atmosphere of 1:1 of oxygen and a steam. It was 25ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 16, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 75%. Furthermore, repeat endurance was 750,000 times.

[0111] EC element was obtained like the example 16 except changing a 18 or less-example point. That is, membrane formation at the time of the 3rd-layer formation was performed in a steam and the mixed-gas atmosphere (flow rate =3 of a steam, mixed gas pressure =5Pa of an argon and a steam, and an argon) of an argon. Moreover, in this example, it considered as EC element (however, the mutual layer 31 is formed instead of a mixolimnion 11) instead of EC element as strictly shown in drawing 3 as shown in drawing 2 . It was 10ms, when the speed of response was measured by the same method as an example 16, after carrying out the resin seal of this EC element. Moreover, the light transmittance at the time of decolorization was 82%. Furthermore, repeat endurance was 1 million times or more.

[0112]

[Effect of the Invention] According to this invention, the permeability at the time of decolorization is high, and the electrochromic element excellent in the speed of response and repeat endurance at the time of driving by the high contrast ratio can be offered.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** The typical cross section showing the layer structure of the electrochromic element concerning the gestalt of operation of the 1st of the invention in this application.

**[Drawing 2]** The typical cross section showing the modification of the electrochromic element concerning the gestalt of operation of the 1st of the invention in this application.

**[Drawing 3]** The typical cross section showing the layer structure of the electrochromic element concerning the gestalt of operation of the 2nd of the invention in this application.

**[Drawing 4]** The typical cross section showing an example of the state after mounting of the electrochromic element concerning the gestalt of operation of the 1st of the invention in this application.

**[Drawing 5]** The typical cross section showing the modification of the state after mounting of the electrochromic element concerning the gestalt of operation of the 1st of the invention in this application.

**[Drawing 6]** The \*\* type view showing the layer structure of the electrochromic element of five conventional layer structures.

**[Description of Notations]**

- 1 Six Transparent substrate
- 2a, 2b Transparent electrode
- 3 Oxidization Coloring Nature Electrochromic Layer
- 4 Transparent Ionic Conduction Layer
- 5 Reduction Coloring Nature Electrochromic Layer
- 7 Resin
- 8 Lead Wire
- 9 Power Supply
- 11 Mixolimnion
- 31 Mutual Layer
- 101 Transparent Substrate
- 102a, 102b Transparent electrode
- 103 Oxidization Coloring Nature Electrochromic Layer
- 104 Transparent Ionic Conduction Layer
- 105 Reduction Coloring Nature Electrochromic Layer

---

**[Translation done.]**



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-152634

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/153			G 0 2 F 1/153	
1/15	5 0 7		1/15	5 0 7

審査請求 未請求 請求項の数69 F D (全 15 頁)

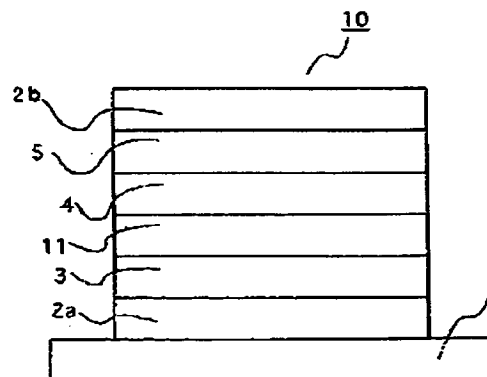
(21) 出願番号	特願平8-61819	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)2月26日	(72) 発明者	橋本 茂 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-68892	(72) 発明者	寺田 順司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)3月3日	(74) 代理人	弁理士 豊田 香雄 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-68893		
(32) 優先日	平7(1995)3月3日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-275052		
(32) 優先日	平7(1995)9月29日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミック素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 消色時の光透過率が高く、高コントラスト比で駆動した場合の応答速度及び繰り返し耐久性が優れた E C 素子を提供する。

【解決手段】 一対の対向する透明電極 2 a、2 b と、透明電極 2 a、2 b 間に挟持される、酸化染色性エレクトロクロミック層 3、酸化染色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる複合層 1 1、透明イオン伝導層 4、還元染色性エレクトロクロミック層とを有するエレクトロクロミック素子。



(2)

特開平9-152634

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の対向する透明電極と、該透明電極間に挟持される、酸化発色性エレクトロクロミック層、酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層、透明イオン伝導層、還元発色性エレクトロクロミック層と、を少なくとも有するエレクトロクロミック素子。

【請求項2】 前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層が、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と前記金属酸化物との混合物により形成されている、請求項1記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項3】 前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層が、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質からなるサブ層と前記金属酸化物からなるサブ層とが交互に積層されて形成されている、請求項1記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項4】 一対の対向する透明電極と、酸化発色性エレクトロクロミック層と、酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層と、透明イオン伝導層と、還元発色性エレクトロクロミック層と、を少なくとも有するエレクトロクロミック素子であって、前記透明電極間に、前記酸化発色性エレクトロクロミック層、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層、前記透明イオン伝導層、前記還元発色性エレクトロクロミック層、が順次積層されている、エレクトロクロミック素子。

【請求項5】 前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層が、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と前記金属酸化物との混合物により形成されている、請求項4記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項6】 前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層が、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質からなるサブ層と前記金属酸化物からなるサブ層とが交互に積層されて形成されている、請求項4記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項7】 前記金属酸化物が、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{rO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ から選ばれる少なくとも1種であり、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質が、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Re}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Er}$ から選ばれる少なくとも1種を有し、これらは金属単体、金属酸化物、金属水酸化物、金属酸水酸化物、もしくはこれらの混合物の状態で存在する、請求項1～6のいずれか記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項8】 前記酸化発色性エレクトロクロミック物質が、イリジウム、酸化イリジウム、水酸化イリジウ

ム、酸水酸化イリジウム、コバルト、酸化コバルト、水酸化コバルト、酸水酸化コバルト、ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、酸水酸化ニッケルから選ばれる少なくとも1種からなる、請求項7記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項9】 前記酸化発色性エレクトロクロミック物質が、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Re}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Er}$ から選ばれる少なくとも1種の原子、水素原子、及び酸素原子からなる、請求項1～6のいずれか記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項10】 前記酸化発色性エレクトロクロミック物質が、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Ir}$ から選ばれる少なくとも1種の原子、水素原子、及び酸素原子からなる、請求項9記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項11】 前記一対の透明電極の対向面と反対側の面の少なくとも一方に隣接する透明基板を有する、請求項1～6のいずれか記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項12】 前記透明基板の、透明電極側の面と反対側の面上に、該電極からなる反射防止層が設けられている、請求項11記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項13】 前記誘電体が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ の少なくとも1種からなる、請求項12記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項14】 前記透明電極が、インジウム錫酸化物からなる請求項1～6のいずれか記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項15】 前記酸化発色性エレクトロクロミック層が、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Re}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Er}$ から選ばれる少なくとも1種を有し、これらは金属単体、金属酸化物、金属水酸化物、金属酸水酸化物、もしくはこれらの混合物の状態で存在する、請求項1～6のいずれか記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項16】 前記酸化発色性エレクトロクロミック層が、イリジウム、酸化イリジウム、水酸化イリジウム、酸水酸化イリジウム、コバルト、酸化コバルト、水酸化コバルト、酸水酸化コバルト、ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、酸水酸化ニッケルから選ばれる少なくとも1種からなる、請求項15記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項17】 前記酸化発色性エレクトロクロミック層が、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Re}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Er}$ から選ばれる少なくとも1種の原子、水素原子、及び酸素原子からなる、請求項1～6のいずれか記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項18】 前記酸化発色性エレクトロクロミック層が、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Ir}$ から選ばれる少なくとも1種の

原子、水素原子、及び酸素原子からなる、請求項17記載の電極の電極材料。

【請求項 19】 前記酸化発色性エレクトロクロミック層の厚さが、1 nm 以上 50 nm 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項20】 前記酸化染色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層の厚さが、10nm以上5000nm以下である、請求項2、あるいは請求項5記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 2】 前記酸化染色性エレクトロクロミック物質からなるサブ層の厚さが、前記金属酸化物からなるサブ層の厚さの 0.01 倍以上 1 倍以下である。請求項 3. あるいは請求項 6 記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項22】 前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と、前記金属酸化物との重量比（酸化発色性エレクトロクロミック物質／金属酸化物）が、0.02以上1以下である、請求項2、あるいは請求項5記載のエレクトロクロミック素子

【請求項23】 前記酸化染色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層において、前記酸化染色性エレクトロクロミック物質と前記金属酸化物との組成比（酸化染色性エレクトロクロミック物質／金属酸化物）が、前記透明イオン伝導層に近いほど小さくなること。請求項記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項24】 前記透明イオン伝導層が、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{rO}_2$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ から選ばれる少なくとも1種からなる請求項1～6のいずれか記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項25】 前記透明イオン伝導層が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ からなる請求項24記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項26】 前記還元発色性エレクトロクロミック層が、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ から選ばれる少なくとも一種からなる請求項1～6のいずれか記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項27】 前記還元発色性エレクトロクロミック層が $WO_3$ からなる請求項26記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項28】 前記還元発色性エレクトロクロミック層がWO<sub>3</sub>とMoO<sub>3</sub>との混合物からなる請求項26記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 29】 一対の対向する透明基板間に、  
一対の対向する透明電極と、  
該透明電極間に挟持される、酸化発色性エレクトロクロミック層、酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層、透明イオン伝導層、還元発色性エレクトロクロミック層と

を少なくとも有するエレクトロクロミック素子であつて

少なくとも、前記酸化発色性エレクトロクロミック層

と、前記酸化染色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層と、前記透明イオン導体層と、前記還元染色性エレクトロクロミック層とが、断面で積層されている。エレクトロクロミック素子。

【請求項30】 前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属鹽化物とからなる層が、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と前記金属鹽化物との混合物により形成されている、請求項29記載のエレクトロクロミック素子。

10 【請求項3】 前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層が、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質からなるサブ層と前記金属酸化物からなるサブ層とが交互に積層されて形成されている、請求項2記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 32】 一対の対向する透明基板と、  
該基板間に挟持される、一対の対向する透明電極と、酸化発光性エレクトロクロミック層と、酸化発光性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層と、透明イオン伝導層と、還元発光性エレクトロクロミック層と、を少なくとも有するエレクトロクロミック素子であつて

前記説明各欄に、前記酸化発色性エレクトロクロミック層、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層、前記透明イオン伝導層、前記還元発色性エレクトロクロミック層、が順次積層されてお

少なくとも、前記酸化発色性エレクトロクロミック層と、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物からなる層と、前記透明イオン伝導層と、前記還元発色性エレクトロクロミック層とが、樹脂で被覆されている。エレクトロクロミック素子。

【請求項 33】 前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層が、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と前記金属酸化物との混合物により形成されている、請求項 32 記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項34】 前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層が、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質からなるサブ層と前記金属酸化物からなるサブ層とが交互に積層されて形成されている、請求項32記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項35】 前記金属酸化物が、 $TiO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$  から選ばれた少なくとも1種であり、

前記酸化発色性エレクトロクロミック物質が、Co, Ni, Fe, Ir, Cu, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Pt, Ho, Sm, Cr, Dy, Erから選ばれる少なくとも1種を有し、これらは金属単体、金属酸化物、金属水酸化物、金属酸水酸化物、もしくはこれらの混合物の状態で存在する。

51

Co, Ni, Fe, Ir, Cu, Ru, Rh, Pd, R  
e, Os, Pt, Ho, Sm, Cr, Dy, Erのい  
れか1種以上の金属、または該金属の酸化物、または該

(5)

特開平9-152634

7

8

金属の水酸化物、または該金属の水酸化物、あるいは、該金属、該金属の酸化物、該金属の水酸化物、該金属の水酸化物のうち、2種以上の混合物からなる第2の層と、

TiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>から選ばれる少なくとも1種と、Co、Ni、Fe、Ir、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Pt、Ho、Sm、Cr、Dy、Erのいずれか1種以上の金属、または該金属の酸化物、または該金属の水酸化物、または該金属の水酸化物、あるいは、該金属、該金属の酸化物、該金属の水酸化物、該金属の水酸化物のうち、2種以上の混合物と、からなる第3の層と、

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>から選ばれる少なくとも1種からなる第4の層と、WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>から選ばれる少なくとも1種からなる第5の層と、

インジウム錳酸化物からなる第6の層と、

を少なくともも有するエレクトロクロミック素子、

【請求項58】 前記、第1～第6の層が、順次積層されている、請求項57記載のエレクトロクロミック素子、

【請求項59】 前記第2の層が、Co、Ni、Irのいずれか1種以上の金属、または該金属の酸化物、または該金属の水酸化物、または該金属の水酸化物、あるいは、該金属、該金属の酸化物、該金属の水酸化物のうち、2種以上の混合物からなる、請求項57、あるいは請求項58記載のエレクトロクロミック素子、

【請求項60】 前記第3の層が、TiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>から選ばれる少なくとも1種と、

Co、Ni、Irのいずれか1種以上の金属、または該金属の酸化物、または該金属の水酸化物、または該金属の水酸化物、あるいは、該金属、該金属の酸化物、該金属の水酸化物のうち、2種以上の混合物と、からなる、請求項57、あるいは請求項58記載のエレクトロクロミック素子、

【請求項61】 一対の対向する透明電極と、

該透明電極間に挟持される、酸化発色性エレクトロクロミック層、酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層、透明イオン伝導層、還元発色性エレクトロクロミック層と、を少なくともも有するエレクトロクロミック素子の製造方法であって、

水蒸気、酸素、水蒸気と酸素との混合ガス、もしくは、水蒸気とアルゴンとの混合ガス、のいずれかの雰囲気中で、スパッタリングによる成膜を行なうことにより、酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層が接する層上に、酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層を形成する、エレクトロクロミック素子の製造方法。

トクロクロミック素子の製造方法。

【請求項62】 前記スパッタリングを、水蒸気、もしくは、水蒸気とアルゴンとの混合ガスの雰囲気中で行なう、請求項61記載のエレクトロクロミック素子の製造方法。

【請求項63】 前記スパッタリング時のガス圧が、1 Pa以上20 Pa以下である請求項62記載のエレクトロクロミック素子の製造方法。

【請求項64】 前記スパッタリングを、水蒸気とアルゴンの混合ガスの雰囲気中で行なう、請求項61記載のエレクトロクロミック素子の製造方法。

【請求項65】 前記水蒸気と前記アルゴンとの混合比（水蒸気/アルゴン）が、0.5以上2.0以下である請求項64記載のエレクトロクロミック素子の製造方法。

【請求項66】 前記スパッタリング時のガス圧が、1 Pa以上10 Pa以下である請求項65記載のエレクトロクロミック素子の製造方法。

【請求項67】 前記スパッタリングが、第1のターゲットと第2のターゲットを用いた2元高周波スパッタリングである、請求項61～66のいずれか記載のエレクトロクロミック素子の製造方法。

【請求項68】 前記スパッタリング時に、前記第1のターゲット及び/または前記第2のターゲットに流入するパワーを変化させる、請求項67記載のエレクトロクロミック素子の製造方法。

【請求項69】 前記スパッタリング時に、前記第1のターゲット近傍、及び前記第2のターゲット近傍にシャッターを設け、該シャッターを交互に開閉する、請求項67記載のエレクトロクロミック素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示素子や透過率可変フィルターなどに用いられるエレクトロクロミック素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電界を印加することにより着清色するエレクトロクロミック素子（EC素子）は、液晶素子等と比較して、消色時の光透過率が高い、偏光の影響を受けない、メモリー性があるといった特徴があるため、表示素子や透過率可変フィルターへの適用が研究されている。

【0003】このようなEC素子の一例として、図6に示すような、一対の電極層102a、102b間に、酸化タングステン、酸化モリブデンまたはこれらの混合物からなる還元発色性エレクトロクロミック層105と、五酸化タンタルからなる絶縁性荷戻層104と、実質的に水酸化イリジウム、水酸化ニッケルまたはこれらの混合物からなる酸化発色性エレクトロクロミック層103と、を有する5層構造の相補型EC素子が知られている（特公昭60-31355、USP4,350,414）。

など)。ここで、101は透明基板である。

【0004】また、上記の酸化発色性エレクトロクロミック層103として、イリジウム金属それ自体、またはその酸化物、もしくはその水酸化物からなる分散質と、透明固体分散媒とで形成される透明分散液を用いた5層構造の相転写E C素子が知られている（特公平5-33373、USP4、652、090など）。

【0005】さらに、上記透明分散層を有するEC素子の製造方法が、特公平5-58171、特開平6-27499に開示されている。

[0006]

【説明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のEC素子は、いずれも、コントラスト比（消色時の透過率／着色時の透過率）が10以上になるような条件で駆動した場合、応答速度（若くは消色の速度）が遅くなるという問題点があった。

【0007】若色速度を速くするためには、還元発色性エレクトロクロミック層の厚さ及び酸化発色性エレクトロクロミック層の厚さを、厚くする必要がある。しかしながら、USP 4, 350, 414などに記載されたEC素子では、酸化発色性エレクトロクロミック層の吸光度が大きいために該層を厚くすると光透過率が低下するという問題点があった。即ち、酸化発色性エレクトロクロミック層の厚さを500nm以上とした場合、特に500nm以下の短波長側の吸光度が大きくなり、400~700nmの波長域での平均光透過率を75%以上にすることができなかった。一方、光透過率の低下を防ぐために該層を薄くすると、若色速度が低下するだけでなく、繰り返し耐久性が悪い(若消色が繰り返すうちに画極が還元されてしまい、吸光度が大きくなる)という問題点もあった。また、USP 4, 652, 090などに記載されたEC素子でも、透明分岐層(即ち、酸化発色性エレクトロクロミック層)の層厚を厚くした場合に吸光度が大きくなるという問題点があった。加えて、酸化発色性エレクトロクロミック層として透明分岐層を用いた場合、該層を厚くしても繰り返し耐久性が十分でない(電極が還元されることによって吸光度が大きくなる)という問題点があった。

【0008】さらに、USP4, 652, 090などに記載されたEC素子では、その製造時に透明分散層を、反応性イオンブレイティングを用いて成膜することにより形成しているため、蒸着速度が安定せず、分散質と透明固体分散媒との混合比の再現性が悪かった。そのため、諸特性の優れたEC素子を安定に製造することができなかった。

【0009】また、特公平5-58171、特開平6-27499に開示された方法で形成した透明分散層は、EC素子に適用した場合に、光透過率の点等で充分な特性を有しているとはいえなかった。

【0010】そこで、本発明は、青色時の光透過率が高

く、高コントラスト比で駆動した場合の、応答速度及び繰り返し耐久性が優れた、EC素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【００１１】また、本発明は、諸特性の優れたＥＣ素子を安定に製造する製造方法を提供することを目的とする。

[0012]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、一対の対向する透明電極と、該透明電極間に挟持される、酸化発色性エレクトロクロミック層、酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層、透明イオン伝導層、還元発色性エレクトロクロミック層と、少なくとも二つ有するエレクトロクロミック素子としているものである。

【００１３】また、本発明は、一対の対向する透明電極と、酸化発色性エレクトロクロミック層と、酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層と、透明イオン伝導層と、還元発色性エレクトロクロミック層と、を少なくとも有するエレクトロクロミック素子であって、前記透明電極間に、前記酸化発色性エレクトロクロミック層、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層、前記透明イオン伝導層、前記還元発色性エレクトロクロミック層、が順次積層されている、エレクトロクロミック素子である。

【００１４】また、本発明は、一対の対向する透明基板間に、一対の対向する透明電極と、該透明電極間に挟持される、酸化染色性エレクトロクロミック層、酸化染色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層、透明イオン伝導層、還元染色性エレクトロクロミック層と、を少なくともも有するエレクトロクロミック素子であつて、少なくとも、前記酸化染色性エレクトロクロミック層と、前記酸化染色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層と、前記透明イオン伝導層と、前記還元染色性エレクトロクロミック層とが、樹脂で被覆されている、エレクトロクロミック素子である。

【0015】また、本発明は、一対の対向する透明基板と、該基板面に挟持される、一対の対向する透明電極と、酸化発色性エレクトロクロミック層と、酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層と、透明イオン伝導層と、還元発色性エレクトロクロミック層と、少なくとも有するエレクトロクロミック素子であって、前記透明電極間に、前記酸化発色性エレクトロクロミック層、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層、前記透明イオン伝導層、前記還元発色性エレクトロクロミック層、が順次積層されており、少なくとも、前記酸化発色性エレクトロクロミック層と、前記酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層と、前記透明イオン伝導層と、前記還元発色性エレクトロクロミック層とが、斜角で接合されている、エレクトロクロミック素子である。

**11**

多。

〔0016〕また、本発明は、インジウム錳酸化物からなる第1の層と、Co、Ni、Fe、Ir、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Pt、Ho、Sm、Cr、Dy、Erのいずれか1種以上の金属、または該金属の酸化物、または該金属の水酸化物、または該金属の酸水酸化物、あるいは、該金属、該金属の酸化物、該金属の水酸化物、該金属の酸水酸化物のうち、2種以上の混合物からなる第2の層と、 $TiO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ から選ばれる少なくとも1種と、Co、Ni、Fe、Ir、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Pt、Ho、Sm、Cr、Dy、Erのいずれか1種以上の金属、または該金属の酸化物、または該金属の水酸化物、または該金属の酸水酸化物、あるいは、該金属、該金属の酸化物、該金属の水酸化物、該金属の酸水酸化物のうち、2種以上の混合物と、からなる第3の層と、 $Ta_2O_5$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $MgF_2$ から選ばれる少なくとも1種からなる第4の層と、 $WO_3$ 、 $MoO_3$ 、 $Nb_2O_5$ から選ばれる少なくとも1種からなる第5の層と、インジウム錳酸化物からなる第6の層と、を少なくともも有するエレクトロクロミック素子である。

【００１７】さらに、本発明は、一対の対向する透明電極と、該透明電極間に挟持される、酸化発色性エレクトロクロミック層、酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層、透明イオン伝導層、還元発色性エレクトロクロミック層と、と少なくともも有するエレクトロクロミック素子の製造方法であって、水蒸気、酸素、水蒸気と酸素との混合ガス、もしくは、水蒸気とアルゴンとの混合ガス、のいずれかの雰囲気中で、スパッタリングによる成膜を行なうことにより、酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層が接する層上に、酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層を形成する、エレクトロクロミック素子の製造方法である。

【0018】

【**衆明の実施の形態**】以下、図面に従って、本発明の好適な実施の形態について説明する。なお、本発明は、以下に示す好適な実施の形態及び実施例によって限定されるものではない。

【0019】まず、本発明の第1の実施の形態について、図1に従って説明する。

【００２０】図１は、本発明の第１の実施の形態に係るエレクトロクロミック（ＥＣ）素子１０の層構造を示す模式的な断面図である。

【0021】本実施の形態に係るEC素子10は、透明基板1上に、透明電極層2a、酸化発色性エレクトロクロミック層3、酸化発色性エレクトロクロミック物質と全炭酸化合物との混合物からなる層（以下、単に混合層という）11、透明イオン伝導層4、還元発色性エレクト

13

ロクロミック層5、透明電極層2bが、順次積層されている。このEC素子10は、従来の5層構造のEC素子と異なり、6層構造のEC素子である。

【01022】透明基板1としては、ガラス基板が好適に用いられるが、EC素子の用途等に応じて、プラスチック等、種々の透明な材料からなる基板を用いることができる。また、透明基板1の透明電極層と反対側の表面には、 $Al$ 、 $O_2$ 、 $Ti$ 、 $O_2$ 、 $MgF_2$ 等の誘電体等からなる単層膜あるいは複合層膜を複数枚積層したものを設けることにより、反射防止コーティング(ARC)を施すことが好ましい。

【0023】透明電極層2a、2bとしては、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、ITO（インジウム錫酸化物）等を用いることができるが、光学特性（光透過率）、抵抗値等の面で、ITOが好ましく、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSnO<sub>2</sub>の比が、95：5程度のITOがより好ましい。

【0024】酸化発色性エレクトロクロミック層3は、Co, Ni, Fe, Ir, Cu, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Pt, Ho, Sm, Cr, Dy, Erから選ばれる少なくとも1種を有することが好ましく、これらは、金属単体(M)、あるいはその酸化物(MO<sub>x</sub>)、もしくはその水酸化物(M(OH)<sub>x</sub>)、あるいはその酸水酸化物(MO<sub>x</sub>(OH)<sub>x</sub>)、あるいはそれらの混合物の状態で存在している。また、酸化発色性エレクトロクロミック層3は、光学特性、繰り返し耐久性の面で、イリジウム、酸化イリジウム、水酸化イリジウム、酸水酸化イリジウム、コバルト、酸化コバルト、水酸化コバルト、酸水酸化コバルト、ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、あるいは酸水酸化ニッケル、もしくはこれらのうちから選ばれる2種類以上の物質の混合物、からなることが、さらに好ましい。

【0025】また、酸化染色性エレクトロクロミック層3の層厚は1nm~50nmが好ましい。層厚が1nmよりも小さくなると、繰り返し耐久性が悪化し、層厚が50nmよりも大きくなると吸光度が大きくなる。

【0026】透明イオン伝導体4としては、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、もしくはこれらの混合物が好ましく、光学特性、繰り返し耐久性の面で、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Q}$ が特に好ましい。

49 【0027】還元変色性エレクトロクロミック層5として、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ もしくはこれらの混合物が好ましい。若色速度の点で $\text{WO}_3$ が特に好ましい。また、 $\text{WO}_3$ と $\text{MoO}_3$ の混合物を用いることによって、若色時に、黒色となるEC素子とすることができ、

【0028】混合層11に用いられる酸化発色性エレクトロクロミック物質は、Co、Ni、Fe、Ir、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Pt、Ho、Sm、Cr、Dy、Erから選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、これらは、金属単体(M)、あるいはその酸化物(MO<sub>x</sub>)、もしくはその水酸化物(M

例えば、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVD等の公知の成膜法により形成する。

19

【0039】次に、酸化染色性エレクトロクロミック層3上に混合層11を形成する。混合層11は、水蒸気、酸素、水蒸気と酸素との混合ガス、もしくは、水蒸気とアルゴンとの混合ガスの雰囲気中で、スパッタリング法により形成するのが好ましい。上記スパッタリングは、水蒸気、水蒸気と酸素との混合ガス、もしくは、水蒸気とアルゴンとの混合ガスの雰囲気中で行なうことが好ましい。上記スパッタリングは、水蒸気もしくは水蒸気とアルゴンの混合ガス（ガス圧1 Pa～20 Pa、（水蒸気とアルゴンの混合比（流量比）：水蒸気/Ar）≥0.5）の雰囲気中で行なうことが、さらに好ましい。ここで、水蒸気雰囲気中、あるいは水蒸気とアルゴンの混合比（流量比）が20を超える範囲でスパッタリングを行なう場合、ガス圧は10 Pa以下であることが好ましい。また、水蒸気とアルゴンの混合比（流量比）が0.5以上20以下の範囲でスパッタリングを行なう場合、ガス圧は20 Pa以下であることが好ましい。ガス圧がこれらの数値よりも大きくなると、成膜速度が遅くなつて生産性が悪くなったり、排気系の真空ポンプ（クライオポンプ、拡散ポンプ等）に悪影響を与えたりする。ガス圧が1 Pa未満、あるいは、水蒸気とアルゴンの混合比（流量比）が0.5未満の場合、混合層11の吸光度が大きくなる。また、ガス圧が1 Pa未満の場合、放電安定性が悪くなる。さらに好ましくは、0.5 ≤（水蒸気/Ar）≤20、ガス圧1 Pa以上10 Pa以下の条件下でスパッタリングを行なう。

३५

【0040】続いて、透明イオン伝導層4、発光発色性エレクトロクロミック層5、透明電極層2bを、順に、前述したような公知の成膜法により形成することによって、EC素子10を製造する。

【0041】次に、本発明の形態に係るEC素子10の変形例として、図2に示すようなEC素子20が挙げられる。

【0042】以下、図2に従って、EC素子20について説明する。透明電極層2aは、他の層の一方の側面（図2では左側）よりも外側まで形成されている。この外側の部分は、外部接続用の部分である。他方の透明電極層2bは、各層5、4、11、3、2aの側面に沿って、基板1まで延展して形成されており、基板1上に外部接続用の部分（電極取り出し部分）を有している。なお、このEC素子20においては、透明電極層2bと、各層11、3、2aと、の間で、電子の移動が起こらないようにする必要がある。そのために、例えば、透明イオン伝導層4を各層11、3、2aの側面に沿って基板

3

【0037】まず、透明基板1上に透明導電膜2aを、



(9)

特開平9-152634

15

1まで延長して形成する。図2では、還元発色性エレクトロクロミック層5も基板1まで延長して形成されているが、必ずしもこうする必要はない。

【0043】このEC素子20は、透明イオン伝導層4、還元発色性エレクトロクロミック層5、透明電極層2bを形成する工程で、例えば、スパッタリングの種のマスクの位置をずらすことによって、上記のような形状としている。

【0044】次に、本発明の第2の実施の形態について、図3に従って説明する。なお、図1に示すものと同一の部分は同一の符号を付して説明を省略する。

【0045】図3は、本発明の第2の実施の形態に係るEC素子30の層構造を示す模式的な断面図である。

【0046】本実施の形態に係るEC素子30は、透明基板1上に、透明電極層2a、酸化発色性エレクトロクロミック層3、酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物との交互層（以下、単に交互層という）31、透明イオン伝導層4、還元発色性エレクトロクロミック層5、透明電極層2bが、順次積層されている。このEC素子30は、従来の5層構造のEC素子と異なり、6層構造のEC素子である。

【0047】それぞれの層は、上記のEC素子と逆に、透明基板上に、透明電極層、還元発色性エレクトロクロミック層、透明イオン伝導層、混合層、酸化発色性エレクトロクロミック層、透明電極層、の順に積層されている。よい。

【0048】交互層31は、酸化発色性エレクトロクロミック物質からなるサブ層（sublayer）と、金属酸化物からなるサブ層とが、交互に積層されることによって、構成されている。

【0049】ここで酸化発色性エレクトロクロミック物質からなるサブ層の厚さは、金属酸化物からなるサブ層の厚さの0.01倍以上1倍以下であることが、応答速度、光透過率の点から望ましい。交互層31を形成するそれぞれのサブ層の厚さは0.1nm（単分子層）から1nmであることが好ましく、交互層全体では1nmから5000nmが好ましい。これらは、要求される光学特性、繰り返し耐久性等により決定される。

【0050】前述のEC素子10の混合層11に用いられる酸化発色性エレクトロクロミック物質及び金属酸化物は、交互層31に用いられる酸化発色性エレクトロクロミック物質及び金属酸化物としても好適である。

【0051】その他の層は、前述のEC素子10同様である。

【0052】次に、本発明の形態に係るEC素子30の製造方法について説明するが、交互層31以外の層は前記EC素子10同様、公知の成膜法によって形成することができるので、ここでは、交互層31の形成方法についてのみ説明する。

【0053】交互層31は、第1の実施の形態同様の昇

16

温気中でスパッタリング法により形成することが望ましい。

【0054】その際、酸化発色性エレクトロクロミック物質からなるサブ層を形成するためのターゲットと、金属酸化物からなるサブ層を形成するためのターゲットの各々にシャッターを設けて、そのシャッターを交互に開閉することにより、各々のサブ層の厚さを決定する。

【0055】本実施の形態に係るEC素子30に、前述したEC素子20同様の変更を加えることももちろん可能である。

【0056】なお、上述の各実施の形態において、各層には、その機能を低下させない程度の不純物が含まれていても構わない。

【0057】上述の各実施の形態に示したEC素子は、実装した後に使用する。図4は、上記第1の実施の形態に係るEC素子10の実装後の状態の一例を示す模式図である。

【0058】EC素子10の透明電極2a、2bは、導線8によって電源9に接続されている。そして、透明電極2bに対向するように、透明基板6が設けられており、透明基板6と透明電極2bとの間、及び透明基板1と透明基板6との間の各層の層間には、透明な樹脂7が設けられている。即ち、EC素子10は樹脂封止されている。樹脂7は、透明電極2bと透明基板6とを接合する役割を有するとともに、酸化発色性エレクトロクロミック層3、混合層11、透明イオン伝導層4、及び還元発色性エレクトロクロミック層5の各層が外気に触れるのを防止する役割を有している。この際、透明電極2a、2bの外部接続用の部分は、外気に触れていても構わない。なお、透明基板6は、前記した透明基板1と同様のものであり、透明基板6の、透明電極2b側の面と反対側の面にはARCが施されていることが好ましい。

【0059】次に、図5は、EC素子20の実装後の状態の一例を示す模式図である。本図では、導線及び電源は図示していない。

【0060】図5に示すように、EC素子20の各層は、透明電極2a、2bの外部接続用の部分を除いて樹脂封止されている。そして、この外部接続用の部分に、所望の接続をすることができる。

【0061】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて説明する。

【0062】実施例1

一方の面に反射防止膜を設けた透明ガラス基板の他方の面上に、基板温度=300℃、O<sub>2</sub>分圧=5×10<sup>-4</sup>Paの条件で、ITOを真空蒸着し、第1層として、厚さ150nmの透明導電層を形成した。

【0063】次に、該透明導電層上に、基板温度=室温、水蒸気とアルゴンの混合ガス圧=5Pa、水蒸気とアルゴンの流量比=3の条件で、金属コバルトをターゲットとして高周波スパッタリングによる成膜を行ない、

(10)

特開平9-152634

17

第2層として、層厚5 nmの酸化発色性エレクトロクロミック層を形成した。その際、金属コバルトターゲットへの入力パワーは500 Wとした。なお、この酸化発色性エレクトロクロミック層は、コバルト酸化物とコバルト水酸化物を主成分としており、他に金属コバルト等を含んでいる。

【0064】次に、該酸化発色性エレクトロクロミック層上に、基板温度=室温、水蒸気とアルゴンの混合ガス圧=5 Pa、水蒸気とアルゴンの流量比=3の条件で、金属コバルトと金属錫とをターゲットとして2元高周波スパッタリングによる成膜を行ない、第3層として、層厚400 nmの酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物との混合層を形成した。その際、金属コバルトターゲットへの入力パワーは500 W、金属錫ターゲットへの入力パワーは700 Wとした。なお、この混合層は、コバルト酸化物及びコバルト水酸化物（酸化発色性エレクトロクロミック物質）と、錫酸化物（金属酸化物）との混合層になっている。該混合層は、他に金属コバルト等を含んでいる。

【0065】次に、該混合層上に、基板温度=300℃、 $O_2$ 分圧=3×10<sup>-4</sup> Paの条件で、五酸化タンタルを真空蒸着し、第4層として、層厚300 nmの透明イオン伝導層を形成した。

【0066】次に、該透明イオン伝導層上に、基板温度=300℃、 $O_2$ 分圧=5×10<sup>-4</sup> Paの条件で、三酸化タンゲステンを真空蒸着し、第5層として、層厚1000 nmの還元発色性エレクトロクロミック層を形成した。

【0067】最後に、該還元発色性エレクトロクロミック層上に、基板温度=300℃、 $O_2$ 分圧=5×10<sup>-4</sup> Pa、高周波パワー150 Wの条件で、ITOを高周波イオンブレーティングにより蒸着し、第6層として、層厚450 nmの透明導電層を形成した。

【0068】以上のようにして、図2に示すような6層構造のEC素子が得られた。

【0069】図5のように、このEC素子を樹脂封止した後、透明導電層間に±2 Vの電圧を印加して、波長400 nm～700 nmの平均光透過率のコントラスト比（消色時/着色時）が10以上になる応答速度を測定したところ100 msであった。また、消色時の光透過率は78%であった。さらに、繰り返し耐久性は50万回であった。そして、同様の製造を繰り返し行なったところ、毎回同様の特性を示すEC素子が得られた。なお、応答速度は、電圧を印加することによって一旦消色状態としたEC素子に逆方向の電圧を印加してからコントラスト比が10以上になるまでの時間を測定することにより評価した。また、繰り返し耐久性は、透明導電層間に±2 Vの電圧を繰り返し印加し、光透過率が10%以上低下するまでの回数、あるいは応答速度が半分以下になるまでの回数のいずれか小さい方を測定することにより

18

評価した。これらの評価方法は、以下の各実施例及び各比較例に共通の評価方法である。

#### 【0070】実施例2

以下の点を変更する以外は、実施例1と同様にして、EC素子を得た。即ち、第3層を成膜により形成する際に、金属コバルトターゲットへの入力パワーと金属錫ターゲットへの入力パワーを制御することによって、第3層中でのコバルトと錫の組成比（Co/Sn）が第4層に近くなるほど小さくなるようにした。具体的には、成膜の進行に伴って、金属コバルトターゲットへの入力パワーを600 Wから200 Wまで変化させた。但し、金属錫ターゲットへの入力パワーは700 Wで固定した。このEC素子を樹脂封止した後、実施例1同様の方法で、応答速度を測定したところ、80 msであった。また、消色時の光透過率は80%であった。さらに、繰り返し耐久性は50万回であった。

#### 【0071】実施例3

以下の点を変更する以外は、実施例1と同様にして、EC素子を得た。即ち、第3層を成膜により形成する際に、金属錫ターゲットの代わりに、金属タンタルターゲットを用いた。金属コバルトへの入力パワーは500 W、金属タンタルターゲットへの入力パワーは700 Wとした。このEC素子を樹脂封止した後、実施例1同様の方法で、応答速度を測定したところ、90 msであった。また、消色時の光透過率は82%であった。さらに、繰り返し耐久性は40万回であった。

#### 【0072】実施例4

以下の点を変更する以外は、実施例1と同様にして、EC素子を得た。即ち、第3層を成膜により形成する際に、金属コバルトターゲットの代わりに、金属ニッケルターゲットを用いた。金属ニッケルターゲットへの入力パワーは500 W、金属錫ターゲットへの入力パワーは700 Wとした。また、本実施例では、図1に示すような形状のEC素子とした。このEC素子を樹脂封止した後、実施例1同様の方法で、応答速度を測定したところ、150 msであった。また、消色時の光透過率は76%であった。さらに、繰り返し耐久性は40万回であった。

#### 【0073】実施例5

以下の点を変更する以外は、実施例1と同様にして、EC素子を得た。即ち、第2層を成膜により形成する際に、金属コバルトターゲットの代わりに、金属イリジウムターゲットを用いた。金属イリジウムターゲットへの入力パワーは150 Wとした。このEC素子を樹脂封止した後、実施例1同様の方法で、応答速度を測定したところ、50 msであった。また、消色時の光透過率は76%であった。さらに、繰り返し耐久性は70万回であった。

#### 【0074】実施例6

以下の点を変更する以外は、実施例1と同様にして、E

(11)

特開平9-152634

19

25

C素子を得た。即ち、第5層を三酸化タングステンではなく、三酸化タングステンと三酸化モリブデンの混合物（重量比=9:1）で形成した。このEC素子を樹脂封止した後、実施例1同様の方法で、応答速度を測定したところ、120msであった。また、消色時の光透過率は78%であった。さらに、繰り返し耐久性は45万回であった。このEC素子では、第5層中に三酸化モリブデンを含有させることによって、白黒表示が可能となった。

#### 【0075】実施例7

以下の点を変更する以外は、実施例1と同様にして、EC素子を得た。即ち、第2層及び第3層形成時の成膜を $O_2$ 雰囲気で行なった。このEC素子を樹脂封止した後、実施例1同様の方法で、応答速度を測定したところ、250msであった。また、消色時の光透過率は70%であった。さらに、繰り返し耐久性は40万回であった。

#### 【0076】比較例1

以下の点を変更する以外は、実施例1と同様にして、EC素子を得た。即ち、第3層を形成しなかった。このEC素子を樹脂封止した後、実施例1同様の方法で、応答速度を測定したところ、400msであった。また、消色時の光透過率は80%であった。さらに、繰り返し耐久性は1万回であった。

#### 【0077】比較例2

以下の点を変更する以外は、実施例1と同様にして、EC素子を得た。即ち、第2層を形成しなかった。このEC素子を樹脂封止した後、実施例1同様の方法で、応答速度を測定したところ、700msであった。また、消色時の光透過率は82%であった。さらに、繰り返し耐久性は5000回であった。

#### 【0078】実施例8

以下の点を変更する以外は、実施例1と同様にして、EC素子を得た。即ち、第2層及び第3層形成時の成膜の際、水蒸気とアルゴンとの混合ガス圧を0.8Paとした。このEC素子を樹脂封止した後、実施例1同様の方法で、応答速度を測定したところ、90msであった。また、消色時の光透過率は60%であった。さらに、繰り返し耐久性は50万回であった。

#### 【0079】実施例9

以下の点を変更する以外は、実施例1と同様にして、EC素子を得た。即ち、第2層及び第3層形成時の成膜の際、水蒸気とアルゴンとの混合ガス圧を25Paとした。このEC素子を樹脂封止した後、実施例1同様の方法で、応答速度を測定したところ、100msであった。また、消色時の光透過率は78%であった。さらに、繰り返し耐久性は58万回であった。但し、第2層、第3層の成膜時間が実施例1の1.2倍になった。

#### 【0080】実施例10

透明ガラス基板上に、基板温度=300℃、 $O_2$ 分圧=

$5 \times 10^{-1}$  Paの条件で、ITOを真空蒸着し、第1層として、層厚150nmの透明導電層を形成した。

【0081】次に、該透明導電層上に、基板温度=室温、 $O_2$ 分圧=1Paの条件で、金属イリジウムをターゲットとして高周波スパッタリングによる成膜を行ない、第2層として、層厚5nmの酸化発色性エレクトロクロミック層を形成した。その際、金属イリジウムターゲットへの入力パワーは130Wとした。なお、この酸化発色性エレクトロクロミック層は、イリジウム酸化物とイリジウム水酸化物を主成分としており、他に金属イリジウム等を含んでいる。

【0082】次に、該酸化発色性エレクトロクロミック層上に、基板温度=室温、水蒸気分圧=1Paの条件で、金属イリジウムと金属銅をターゲットとして2元高周波スパッタリングによる成膜を行ない、第3層として、層厚25nmの酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物との混合層を形成した。その際、金属イリジウムターゲットへの入力パワーは130W、金属銅ターゲットへの入力パワーは700Wとした。なお、この混合層は、イリジウム酸化物及びイリジウム水酸化物（酸化発色性エレクトロクロミック物質）と、銅酸化物（金属酸化物）との混合層になっている。該混合層は、他に金属イリジウム等を含んでいる。

【0083】次に、該混合層上に、基板温度=300℃、 $O_2$ 分圧= $3 \times 10^{-1}$  Paの条件で、五酸化タンタルを真空蒸着し、第4層として、層厚300nmの透明イオン伝導層を形成した。

【0084】次に、該透明イオン伝導層上に、基板温度=300℃、 $O_2$ 分圧= $5 \times 10^{-1}$  Paの条件で、三酸化タングステンを真空蒸着し、第5層として、層厚1000nmの還元発色性エレクトロクロミック層を形成した。

【0085】最後に、該還元発色性エレクトロクロミック層上に、基板温度=300℃、 $O_2$ 分圧= $5 \times 10^{-1}$  Pa、高周波パワー150Wの条件で、ITOを高周波イオンプレーティングにより蒸着し、第6層として、層厚300nmの透明導電層を形成した。

【0086】以上のようにして、図2に示すような6層構造のEC素子が得られた。

【0087】図5のようにこのEC素子を樹脂封止した後、透明導電層間に±2Vの電圧を印加して、波長400nm～700nmの平均光透過率のコントラスト比（消色時/着色時）が10以上になる応答速度を測定したところ23msであった。また、消色時の光透過率は77%であった。さらに、繰り返し耐久性は80万回であった。

#### 【0088】実施例11

以下の点を変更する以外は、実施例10と同様にして、EC素子を得た。即ち、第3層を成膜により形成する際に、2元高周波スパッタリングを行わず、その代わ

り、金属錫ターゲット上に金属イリジウムチップを置いて、高周波スパッタリングを行なった。このEC素子を樹脂封止した後、実施例1)同様の方法で、応答速度を測定したところ、2.5 msであった。また、消色時の光透過率は75%であった。さらに、繰り返し耐久性は80万回であった。

【0089】比較例3

以下の点を変更する以外は、実施例 10 と同様にして、EC 素子を得た。即ち、第 3 層を形成しなかった。この EC 素子を樹脂封止した後、実施例 10 同様の方法で、応答速度を測定したところ、 $120 \text{ ms}$  であった。また、消色時の光透過率は  $78\%$  であった。さらに、繰り返し耐久性は  $2$  万回であった。

【0090】比较例4

以下の点を変更する以外は、実施例1と同様にして、EC素子を得た。即ち、第2層を形成せず、第3層形成時の成膜を酸素雰囲気（ $O_2$ 分圧＝1 Pa）で行なった。このEC素子を樹脂封止した後、実施例1と同様の方法で、応答速度を測定したところ、150 msであった。また、消色時の光透過率は70%であった。さらに、繰り返し耐久性は1万回であった。

【0091】实施例12

透明ガラス基板上に、基板温度 = 300℃、O<sub>2</sub>分圧 = 5 × 10<sup>-1</sup> Pa の条件で、ITO を真空蒸着し、第1層として、厚さ150 nm の透明導電層を形成した。

【0092】次に、該透明導電層上に、基板温度=空温、 $O_2$ 分圧=1 Paの条件で、金属イリジウムターゲットとして高周波スパッタリングによる成膜を行ない、第2層として、厚層5 nmの酸化発色性エレクトロクロミック層を形成した。その際、金属イリジウムターゲットへの入力パワーは130 Wとした。なお、この酸化発色性エレクトロクロミック層は、イリジウム酸化物とイリジウム水酸化物を主成分としており、他に金属イリジウムを含んでいる。

【0093】次に、該酸化染色性エレクトロクロミック層上に、基板温度＝室温、水蒸気とアルゴンの混合ガス圧＝5 Pa、水蒸気とアルゴンの流量比＝3の条件で、金膜イリジウムと金銀錫をターゲットとして2元高周波スパッタリングによる成膜を行なった。第3層として、厚400 nmの酸化染色性エレクトロクロミック物質と金銀酸化物との混合層を形成した。その際、金膜イリジウムターゲットへの入力パワーは130 W、金銀錫ターゲットへの入力パワーは70 Wとした。なお、この混合層は、イリジウム酸化物及びイリジウム水酸化物（酸化染色性エレクトロクロミック物質）と、錫酸化物（金銀酸化物）との混合層になっている。該混合層は、他に金膜イリジウム等を含んでいる。

【0094】次に、該複合層上に、基板温度=300℃、 $O_2$ 分圧=3×10<sup>-1</sup>Paの条件で、五酸化タンタルを真空蒸着し、第4層として、層厚300nmの透明

イオン伝導層を形成した。

【0095】次に、該透明イオン伝導層上に、基板温度 = 300℃、 $O_2$ 分圧 =  $5 \times 10^{-4}$  Paの条件で、三酸化タングステンを真空蒸着し、第5層として、層厚100 nmの還元発色性エレクトロクロミック層を形成した。

【0096】最後に、該還元発色性エレクトロクロミック層上に、基板温度=300℃、O<sub>2</sub>分圧=5×10<sup>-4</sup>Pa、高周波パワー150Wの条件下、ITOを高周波イオンプレーティングにより蒸着し、第6層として、厚450nmの透明導電層を形成した。

【0097】以上のようにして、図2に示すような6層構造のFC素子が得られた。

【0098】図5のようにこのEC素子を樹脂封止した後、透明誘電層間に $\pm 2$  Vの電圧を印加して、波長400 nm~700 nmの平均光透過率のコントラスト比（消色時/着色時）が10以上になる応答速度を測定したところ10 msであった。また、消色時の光透過率は80%であった。さらに、繰り返し耐久性は100万回以上であった。

【0099】实例 13

以下の点を変更する以外は、実施例 12 と同様にして、EC 素子を得た。即ち、第 3 層を成膜により形成する際に、金属イリジウムターゲットへの入力パワーと金属銅ターゲットへの入力パワーを制御することによって、第 3 層中でのイリジウムと銅の組成比 ( $I_r / S_n$ ) が第 4 層に近くなるほど小さくなるようにした。具体的に、成膜の進行に伴って、金属イリジウムターゲットへの入力パワーを 150 W から 100 W まで変化させた。金属銅への入力パワーは 700 W に固定した。この EC 素子を樹脂封止した後、実施例 12 同様の方法で、応答速度を測定したところ、8 ns であった。また、消色時の光透過率は 82% であった。さらに、繰り返し耐久性は 100 万回以上であった。

【0100】实施例14

以下の点を変更する以外は、実施例 1 と同様にして、EC 素子を得た。即ち、第 3 層を成膜により形成する際に、2 元高周波スパッタリングを行わず、その代わり、金属錫ターゲット上に金属イリジウムチップを置いて、高周波スパッタリングを行なった。この EC 素子を樹脂封止した後、実施例 1 と同様の方法で、応答速度を測定したところ、12ms であった。また、消色時の光透過率は 80% であった。さらに、繰り返し耐久性は 100 万回以上であった。

【0101】実站例1.5

以下の点を変更する以外は、実施例 12 と同様にして、EC 素子を得た。即ち、第 3 層形成時の成膜を酸素雰囲気 ( $O_2$  分圧 = 1 Pa) で行なった。この EC 素子を樹脂封止した後、実施例 12 と同様の方法で、応答速度を調整したところ、50 ms であった。また、前記時の光透過率は 90% 以上であった。

(13)

特開平9-152634

23

過率は74%であった。さらに、繰り返し耐久性は70万回であった。

#### 【0102】実施例16

透明ガラス基板上に、基板温度=300℃、 $O_2$ 分圧=5×10<sup>-1</sup>Paの条件で、ITOを真空蒸着し、第1層として、厚150nmの透明導電層を形成した。

【0103】次に、該透明導電層上に、基板温度=室温、 $O_2$ 分圧=1Paの条件で、金属イリジウムをターゲットとして高周波スパッタリングによる成膜を行ない、第2層として、厚5nmの酸化発色性エレクトロクロミック層を形成した。その際、金属イリジウムターゲットへの入力パワーは130Wとした。なお、この酸化発色性エレクトロクロミック層は、イリジウム酸化物とイリジウム水酸化物を主成分としており、他に金属イリジウム等を含んでいる。

【0104】次に、該酸化発色性エレクトロクロミック層上に、基板温度=室温、 $O_2$ 分圧=1Paの条件で、金属イリジウムと金属錫をターゲットとして高周波スパッタリングによる成膜を行ない、第3層として、厚0.1nmの酸化発色性エレクトロクロミック物質からなるサブ層と厚0.5nmの金属酸化物からなるサブ層との交互層を形成した。その際、金属イリジウムターゲットへの入力パワーは130W、金属錫ターゲットへの入力パワーは700Wとした。また、スパッタリングを行なう際、金属イリジウムターゲットと金属錫ターゲットのそれぞれに、シャッターを設け、該シャッターを交互に開閉することによって、酸化発色性エレクトロクロミック物質からなるサブ層の厚と金属酸化物からなるサブ層の厚とを制御した。なお、この交互層は、イリジウム酸化物及びイリジウム水酸化物（酸化発色性エレクトロクロミック物質）からなるサブ層と、錫酸化物（金属酸化物）からなるサブ層との対が500対の積層構造となっている。上記、イリジウム酸化物及びイリジウム水酸化物（酸化発色性エレクトロクロミック物質）からなるサブ層は、他に金属イリジウム等を含んでいる。

【0105】次に、該複合層上に、基板温度=300℃、 $O_2$ 分圧=3×10<sup>-1</sup>Paの条件で、五酸化タンタルを真空蒸着し、第4層として、厚300nmの透明イオン伝導層を形成した。

【0106】次に、該透明イオン伝導層上に、基板温度=300℃、 $O_2$ 分圧=5×10<sup>-1</sup>Paの条件で、三酸化タングステンを真空蒸着し、第5層として、厚1000nmの還元発色性エレクトロクロミック層を形成した。

【0107】最後に、該還元発色性エレクトロクロミック層上に、基板温度=300℃、 $O_2$ 分圧=5×10<sup>-1</sup>Pa、高周波パワー150Wの条件で、ITOを高周波イオンプレーティングにより蒸着し、第6層として、厚300nmの透明導電層を形成した。

24

【0108】以上のようにして、図3に示すような6層構造のEC素子が得られた。

【0109】このEC素子を樹脂封止した後、透明導電層間に±2Vの電圧を印加して、波長400nm～700nmの平均光透過率のコントラスト比（消色時/着色時）が10以上になる応答速度を測定したところ40msであった。また、消色時の光透過率は72%であった。さらに、繰り返し耐久性は75万回であった。

#### 【0110】実施例17

以下の点を変更する以外は、実施例16と同様にして、EC素子を得た。即ち、第3層形成時の成膜を酸素と水蒸気の1:1の混合ガス雰囲気で行なった。このEC素子を樹脂封止した後、実施例16同様の方法で、応答速度を測定したところ、25msであった。また、消色時の光透過率は75%であった。さらに、繰り返し耐久性は75万回であった。

#### 【0111】実施例18

以下の点を変更する以外は、実施例16と同様にして、EC素子を得た。即ち、第3層形成時の成膜を水蒸気とアルゴンの混合ガス雰囲気（水蒸気とアルゴンの混合ガス分圧=5Pa、水蒸気とアルゴンの流量比=3）で行なった。また、本実施例では、厳密には図3に示すようなEC素子ではなく、図2に示すようなEC素子（但し、混合層11の代わりに交互層31を形成している）とした。このEC素子を樹脂封止した後、実施例16同様の方法で、応答速度を測定したところ、10msであった。また、消色時の光透過率は82%であった。さらに、繰り返し耐久性は100万回以上であった。

#### 【0112】

【発明の効果】本発明によれば、消色時の透過率が高く、高コントラスト比で駆動した場合の応答速度及び繰り返し耐久性が優れたエレクトロクロミック素子を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係るエレクトロクロミック素子の層構造を示す模式的な断面図。

【図2】本発明の第1の実施の形態に係るエレクトロクロミック素子の変形例を示す模式的な断面図。

【図3】本発明の第2の実施の形態に係るエレクトロクロミック素子の層構造を示す模式的な断面図。

【図4】本発明の第1の実施の形態に係るエレクトロクロミック素子の実装後の状態の一例を示す模式的な断面図。

【図5】本発明の第1の実施の形態に係るエレクトロクロミック素子の実装後の状態の変形例を示す模式的な断面図。

【図6】従来の5層構造のエレクトロクロミック素子の層構造を示す模式的な断面図。

#### 【符号の説明】

50 1. 6 透明基板

(14)

特開平9-152634

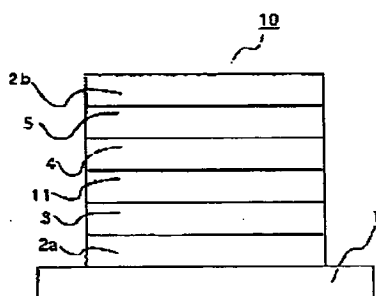
25

26

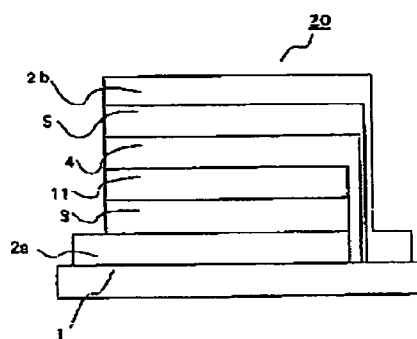
- 2a, 2b 透明電極  
 3 酸化発色性エレクトロクロミック層  
 4 透明イオン伝導層  
 5 還元発色性エレクトロクロミック層  
 7 樹脂  
 8 導線  
 9 電源

- \* 11 複合層  
 31 交互層  
 101 透明基板  
 102a, 102b 透明電極  
 103 酸化発色性エレクトロクロミック層  
 104 透明イオン伝導層  
 \* 105 還元発色性エレクトロクロミック層

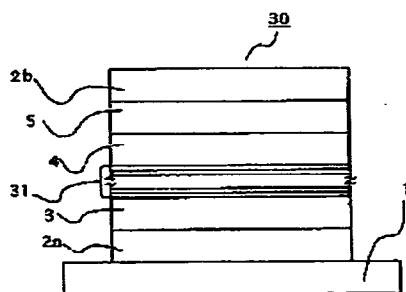
【図1】



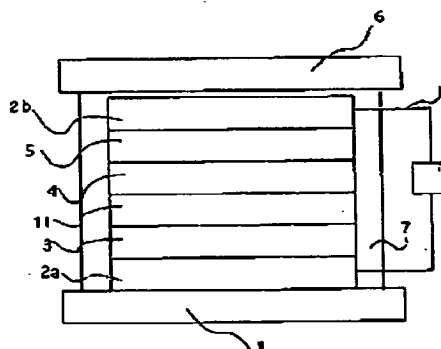
【図2】



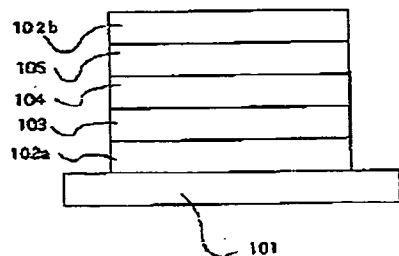
【図3】



【図4】



【図6】

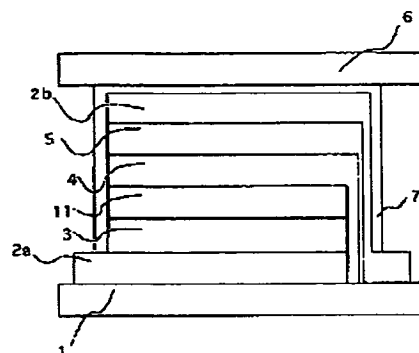


BEST AVAILABLE COPY

(15)

特開平9-152634

【図5】



BEST AVAILABLE COPY